

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-280023

(43)Date of publication of application : 04.10.1994

(51)Int.Cl.

C23C 16/40

(21)Application number : 05-048347

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 09.03.1993

(72)Inventor : SESHU BII DESUU
CHIENNSHIYUUNGU PEN

(30)Priority

Priority number : 92 848389
92 999738

Priority date : 09.03.1992
31.12.1992

Priority country : US

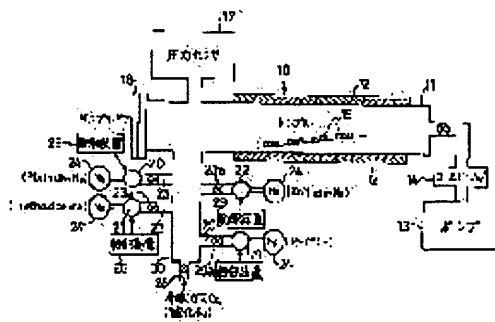
US

(54) FORMATION OF FERROELECTRIC FILM BY ORGANOMETALLIC VAPOR DEPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the intrusion of carbon and nitrogen and to safely form a ferroelectric film.

CONSTITUTION: Lead tetramethylheptanedionate (Pt(thd)4), zirconium tetramethylheptanedionate (Zr(thd)4) and titanium ethoxide are used as the precursors, and a thin film of lead zirconotitanate $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ having the perovskite structure is deposited at a low temp. of about 550°C on a sapphire disk and a Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by organometallic chemical vapor deposition with the use of a hot-wall reaction furnace 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.02.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2965812

[Date of registration] 13.08.1999

- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]

- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-280023

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl.⁵
C 23 C 16/40

識別記号 庁内整理番号
8116-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 23 頁)

(21)出願番号 特願平5-48347

(22)出願日 平成5年(1993)3月9日

(31)優先権主張番号 07/848,389

(32)優先日 1992年3月9日

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 07/999,738

(32)優先日 1992年12月31日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 セシュ ビー. デスー

アメリカ合衆国 バージニア 24061-

0237, ブラックスバーグ, バージニア

ポリテクニク インスティテュート アンド

ステイト ユニバーシティ, ホールデ

ン ホール 201

(74)代理人 弁理士 山本 秀策

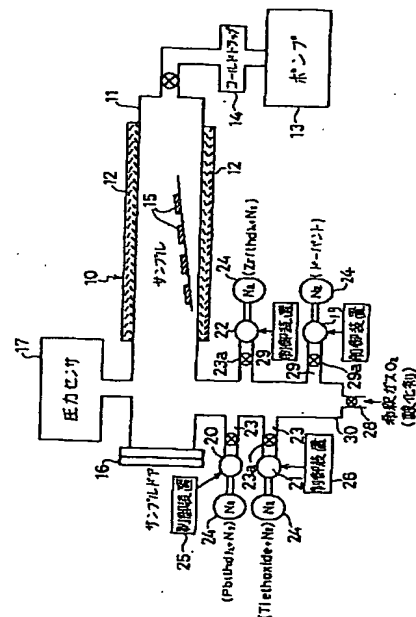
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機金属化学蒸着法による強誘電体膜の成膜方法

(57)【要約】

【目的】 炭素混入及び窒素混入が防止でき、且つ安全な強誘電体膜の成膜方法を提供する。

【構成】 鉛テトラメチルヘプタンジオネート[Pb(thd)₂]、ジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート[Zr(thd)₂]、及びチタニウムエトキシドを前駆物質とし、ホットウォール型反応炉10を用いて、有機金属化学蒸着法によって550℃程度の低温でサファイアディスク及びPt/Ti/SiO₂/Si基板上にペロブスカイト構造を有する鉛ジルコネートタイトネートPb(Zr_xTi_{1-x})O₃薄膜を堆積する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛ジルコネートタイタネート薄膜を基板上に堆積する方法であって、

反応炉内で該基板を加熱する工程、及び該基板を前駆物質から生成されるガス流にさらす工程を包含する方法。

【請求項2】 ペロブスカイト型構造を有する強誘電体鉛ジルコネートタイタネート薄膜を基板上にMOCVD法を用いて堆積する方法であって、

減圧下でCVD反応炉に該基板を維持する工程、

該CVD反応炉において該基板を加熱する工程、及びキャリアガスによって送られる前駆物質の蒸気、及び酸化剤及び/又は希釈ガスからなるガス流を、該基板上への堆積のために該CVD反応炉に送り、ペロブスカイト型構造を有する強誘電体鉛ジルコネートタイタネート薄膜を形成する工程を包含する方法。

【請求項3】 前記ガス流中に、前記鉛ジルコネートタイタネート薄膜をランタン、ニオブ、ネオジム、又はイットリウムでドーピングする工程を包含する請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 前記基板が、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、及び $PbTiO_3$ のうち少なくとも1つからなる絶縁体、

Al 、 Au 、 Pt 及び Pd のうち少なくとも1つからなる金属電極、

RuO_2 、 RhO_2 、 IrO_2 、 OsO_2 、 ReO_2 、 Pb 、 $Ru_{1-x}O_{2-x}$ 、 $Pb_{1-x}Rh_xO_{2-x}$ 、 $Pb_{1-x}Ir_xO_{2-x}$ 、 $Sr_{1-x}Ru_xO_{2-x}$ 、 $Sr_{1-x}Rh_xO_{2-x}$ 、及び $Sr_{1-x}Ir_xO_{2-x}$ のうち少なくとも1つからなる伝導性酸化物、

TiN 及び ZrN のうちの少なくとも1つからなる伝導性窒化物、並びに、

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 及び $Bi_2Sr_2CaCu_3O_{10}$ のうちの少なくとも1つからなる超伝導性酸化物のうち少なくとも1つである請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記基板が、サファイア、 ZrO_2 、 MgO 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、及び $PbTiO_3$ のうち少なくとも1つからなる単結晶絶縁体、

Al 、 Au 、 Pt 及び Pd のうち少なくとも1つからなる金属電極、

RuO_2 、 $Ru_{1-x}O_{2-x}$ 、 RhO_2 、 IrO_2 、 OsO_2 、 ReO_2 、 $Pb_{1-x}Ru_xO_{2-x}$ 、 $Pb_{1-x}Rh_xO_{2-x}$ 、 $Pb_{1-x}Ir_xO_{2-x}$ 、 $Sr_{1-x}Ru_xO_{2-x}$ 、 $Sr_{1-x}Rh_xO_{2-x}$ 、 $Sr_{1-x}Ir_xO_{2-x}$ 、及び $InSnO_2$ のうち少なくとも1つからなる伝導性酸化物、

TiN 及び ZrN のうち少なくとも1つからなる伝導性窒化物、並びに $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 及び $Bi_2Sr_2CaCu_3O_{10}$ のうち少なくとも1つからなる超伝導性酸化物のうち少なくとも1つである請求項2に記載の方法。

【請求項6】 前記基板を約500℃以上に加熱する請求項1又は2に記載の方法。

【請求項7】 前記基板を550℃から650℃に加熱

する請求項6に記載の方法。

【請求項8】 前記反応炉がホットウォール型反応炉である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項9】 前記反応炉がコールドウォール型反応炉である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項10】 前記減圧が約 10^{-3} Torrから約100Torrの範囲で行われる請求項1又は2に記載の方法。

【請求項11】 前記減圧が約1Torrから約10Torrの範囲で行われる請求項10に記載の方法。

10 【請求項12】 前記前駆物質が、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、又は金属β-ジケトネートである請求項1又は2に記載の方法。

【請求項13】 前記前駆物質が、チタニウムエトキシド、チタニウムイソプロポキシド、チタニウムn-ブトキシド及びニオブエトキシドのうち少なくとも1つからなる金属アルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート又は金属アセチルアセトネートのうち少なくとも一方、 $Pb(thd)_2$ 、 $Zr(thd)_2$ 、 $La(thd)_2$ 、 $Nb(thd)_2$ 、 $Y(thd)_2$ 、又は他の金属β-ジケトネートのうち少なくとも1つのうち少なくとも1つである請求項1又は2に記載の方法。

【請求項14】 前記前駆物質が、鉛テトラメチルヘプタンジオネート $[Pb(thd)_2]$ 、ジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート $[Zr(thd)_2]$ 、及びチタニウムエトキシドである請求項1又は2に記載の方法。

【請求項15】 前記前駆物質の温度が、 $Pb(thd)_2$ については約120から180℃であり、 $Zr(thd)_2$ については約170から250℃であり、チタニウムエトキシドについては約80から140℃である請求項14に記載の方法。

【請求項16】 前記前駆物質の温度が、 $Pb(thd)_2$ については約150℃であり、 $Zr(thd)_2$ については約215から230℃であり、チタニウムエトキシドについては約107から115℃である請求項15に記載の方法。

【請求項17】 前記酸化剤が酸素、及び窒素を含む酸化物のうち少なくとも一方である請求項2に記載の方法。

【請求項18】 前記酸化剤の流量が約300から2000sccmである請求項13に記載の方法。

【請求項19】 前記キャリアガスが窒素及び不活性ガスのうち少なくとも一方である請求項2に記載の方法。

【請求項20】 前記前駆物質が、約10から50sccmでキャリアガスによって運ばれる鉛テトラメチルヘプタンジオネート、約10から50sccmでキャリアガスによって運ばれるジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート、及び約1から10sccmでキャリアガスによって運ばれるチタニウムエトキシドを含む請求項

19に記載の方法。

【請求項21】 前記希釈ガスが窒素及び不活性ガスのうち少なくとも一方である請求項2に記載の方法。

【請求項22】 前記強誘電体鉛ジルコネートタイタネート薄膜の組成が、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ であり、 x は0.0から約0.9の範囲で変化する請求項2に記載の方法。

【請求項23】 $Ru_x/SiO_2/Si$ 基板上に堆積された前記強誘電体鉛ジルコネートタイタネート薄膜の組成が、 $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ であり、該薄膜の強誘電特性が、自発分極 $23.3\mu C/cm^2$ 、残留分極 $12.3\mu C/cm^2$ 及び保磁界 $64.5kV/cm$ である請求項2に記載の方法。

【請求項24】 半導体素子を製造する方法であって、反応炉内で基板を加熱する工程、及び金属アルコキシド及び金属アセチルアセトネートを前駆物質として用いて、該反応炉内で有機金属化学蒸着法によって該基板上に鉛ジルコネートタイタネート薄膜を形成する工程を包含する方法。

【請求項25】 前記基板が、サファイア又は $Pt/Ti/SiO_2/Si$ である請求項24に記載の方法。

【請求項26】 前記基板を約 $500^\circ C$ より高い温度に加熱する請求項24に記載の方法。

【請求項27】 前記前駆物質が、鉛テトラメチルヘプタンジオネート $[Pb(thd)_2]$ 、ジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート $[Zr(thd)_4]$ 、及びチタニウムエトキシド $[Ti(C_2H_5O)_2]$ である請求項24に記載の方法。

【請求項28】 前記前駆物質の温度が、 $Pb(thd)_2$ については約 $150^\circ C$ であり、 $Zr(thd)_4$ については約 215 から $230^\circ C$ であり、チタニウムエトキシドについては約 107 から $115^\circ C$ である請求項27に記載の方法。

【請求項29】 前記基板が、サファイア又は $Pt/Ti/SiO_2/Si$ であり、該基板を約 $550^\circ C$ に加熱する請求項28に記載の方法。

【請求項30】 前記薄膜がペロブスカイト型構造を有する請求項24に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機金属化学蒸着(MOCVD)法による強誘電体膜の成膜方法に関し、概括的には、鉛テトラメチルヘプタンジオネート、ジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート及びチタニウムエトキシド等の安全で安定した前駆物質を用いる改善されたMOCVD法による、ドーブ及びノンドーブ $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 薄膜等の強誘電体薄膜の成膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 鉛ジルコネートタイタネート $[Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3]$ 、以下PZTという]のセラミック

は、有用な強誘電特性及び電気光学的特性を有しているペロブスカイト型構造を有する公知の材料である。最近の研究では、PZT材料により、高透過率のコンデンサ、大きな自発分極を有する不揮発性メモリ装置、電気機械結合率が高い表面音波(SAW)アプリケーション、及び光学特性が良好な電気光学装置を提供することが示された。William D. Millerらによる米国特許第4,946,710号、William D. Millerによる米国特許第4,974,204号、及び1990年12月3日付でAlfred P. Gnadingerによって出願された米国出願第624,882号を参照されたい。

【0003】 強誘電体薄膜を堆積するために、様々な技術が用いられてきた。一般的に、薄膜堆積技術は、大きく2つのカテゴリに分けることができる。すなわち、

(1) 物理蒸着(PVD)技術及び(2) 化学処理技術である。

【0004】 (1) PVD技術のうち、強誘電体薄膜の堆積に用いられる最も一般的な方法は、電子ビーム蒸着法、rfダイオードスパッタリング法、rfマグネトロンスパッタリング法、dcマグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、分子線エピタキシ(MBE)法、及びレーザアブレーション法である。Okadaらの"Preparation of $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films by an electron beam evaporation technique," Appl. Phys. Lett., 29(8), 491 (1976)、Okadaらの"Some electrical and optical properties of ferroelectric lead-zirconate-lead-titanate thin films," J. Appl. Phys., 48(7), 2905 (1977)、Takayamaらの"Preparation of epitaxial $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ thin films and their crystallographic, pyroelectric, and ferroelectric properties," J. Appl. Phys., 65(4), 1666 (1989)、Sreenivasらの"Surface acoustic wave propagation on lead-zirconate titanate thin films," Appl. Phys. Lett., 52(9), 709 (1988)、Rameshらの"Ferroelectric $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ thin films on epitaxial Y-Ba-Cu-O," Appl. Phys. Lett., 59(27), 3542 (1991)、CastallanらのJ. Appl. Phys., 50(6), 4406, (1979)、及びHorwitzらのAppl. Phys. Lett., 59(13), 1565, (1991)を参照されたい。

【0005】 (2) 化学処理技術はさらに2つのサブカテゴリに分けることができる。すなわち、化学蒸着(CVD)法及びゾルーゲル処理法及び有機金属分解(MOD)法を含むウェット化学処理法である。BuddらのProc. Brit. Cer. Soc., 36, 107(1985)、PengらのCeram. Transac., 25, 169-186, (1992)、及びKashiharaらのExt. Abs of the 1991 Inter. Conf. on Solid State Devices and Materials, Yokohama, Japan, (1991), 192-194を参照されたい。

【0006】 1976年にPVD技術(電子ビーム蒸着

法及びrfダイオードスパッタリング法)によって、PZT膜の製造に最初に成功し、1980年代中ごろには、さらにMOD法及びゾルゲル法によりPZT膜の製造を行っていた。Fukushimaらの"Preparation of ferroelectric PZT films by thermal decomposition of organometallic compounds," J. Mater. Sci., 19, 595 (1984)及びYiらの"Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films by sol-gel processing: electrical, optical, and electro-optic properties," J. Appl. Phys., 64 (5), 2717 (1988)を参照されたい。1990年代の始めになって、レーザアブレーション法及び有機化学蒸着(MOCVD)法によりPZT膜は製造された。Sakashitaらの"Preparation and electrical properties of MOCVD-deposited PZT thin films," J. Appl. Phys., 69 (12), 8352 (1991)及びPengらの"Low temperature metalorganic chemical vapor deposition of perovskite $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films," Appl. Phys. Lett., 61 (1), 16 (1992)を参照されたい。

【0007】PVD技術では、基板上に堆積を行うことができるように原子又はイオンの十分なフラックスを得るためには、高真空、通常は 10^{-4} Torrを越えていることが必要である。PVD技術の利点は、(1)ドライ処理、(2)高純度及び高清浄度、及び(3)半導体集積回路処理との互換性である。しかしながら、これらの利点は、(1)低スループット、(2)低堆積速度、(3)化学量論組成制御の困難性、(4)堆積後の高温度アニール、及び(5)設備の高コストなどの欠点によって相殺される。

【0008】レーザアブレーション法は、新しく開発された薄膜堆積技術であり、この処理法はまだ十分に理解されていない。レーザアブレーション法では、高温で超伝導膜を堆積し得ることが分かっている。PZT膜のレーザ堆積に関してはわずしか著述報告がない。この技術の主要な問題点は、大規模にわたって堆積された膜の組成及び膜厚が不均一であることである。

【0009】ウェット化学処理法には、MOD法及びゾルゲル処理法が含まれる。ウェット化学処理法の利点は、(1)分子の一様性、(2)高堆積速度及び高スループット、(3)優れた組成制御、(4)ドーバント導入の容易さ、及び(5)低資本コストである。また、堆積は、常温・常圧で行うことができる。従って、真空処理を必要としない。このウェット処理法における主要な問題点は、(1)堆積後の熱処理の間に膜にクラックが発生すること、(2)混入が起こりやすいのでこの技術を半導体処理に組み込むことが困難であることである。しかしながら、この方法により複合酸化薄膜を迅速且つ容易に製造することができるので、この方法は、膜の処理、膜の微細構造及び膜の特性の各相互関係を調べる際に非常に重要な役割を果たす。

【0010】上記全ての技術のうち、MOCVD法が最

も期待されている。その理由は、MOCVD法によれば、装置が簡略化でき、優れた膜均一性、組成制御、高膜密度、高堆積速度、優れた段差被覆性、及び大規模処理の容易さという利点が得られるからである。MOCVD法によって得られる優れた膜断差被覆性は、他の技術によっては達成され得ないものである。MOCVD法によって得られる純度、制御性及び正確度は、MBE法に匹敵するものである。さらに重要なことには、MOCVD法によれば新規な構造を容易に且つ正確に成長させることができる。MOCVD法により、超薄層又は急峻な界面を有する層のいずれかをを用いる全ての分野の装置に用いる材料を生成することが可能となる。さらに、異なる組成物、例えば、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ を同一の原料を用いて製造することができる。

【0011】CVD法による酸化物ベースの強誘電体薄膜堆積の成功は、Nakagawaraらの"Preparation of PbTiO_3 ferroelectric thin film by chemical vapor deposition," Jpn. J. Appl. Phys., 21(10), L655 (1982)によって最初に報告された。彼らは、 TiCl_4 、 PbCl_2 、 O_2 及び H_2O を原料物質として用いることによってPtを被覆したシリコンウエハ上に PbTiO_3 膜を堆積した。かれらの研究には多くの問題点があった。例えば、(1) PbCl_2 に対しては非常に高い蒸着温度(700°C)が必要であること、(2)強誘電体特性が劣っていること[残留分極 $P_r = 0.16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 及び保磁界(coercive field) $E_c = 14.5 \text{KV}/\text{cm}$]、(3) PbTiO_3 膜全体にわたって組成が不均一であること、及び(4)水及び/又は塩化物混入により結晶学的に不完全であることが問題点に挙げられた。明かに、CVD処理において、前駆物質に塩化物を用いることは理想的ではない。一般に、有機金属の前駆物質は、低温で、比較的高い蒸気圧力を有する。有機化合物を慎重に選択することによって、膜にとって望ましくない混入物を完全に除外することができる。現在では、酸化物薄膜の堆積についてはほとんどの場合に有機金属化合物が用いられている。

【0012】過去数年の間に、他の5つの研究グループが次々とMOCVD法によるPZT膜の研究結果を出版した。これらの研究結果では、MOCVD法により、コールドウォール型反応炉を用いて比較的高温($>600^\circ\text{C}$)の製造工程でPZT膜を得ている。コールドウォール型反応炉を使用する場合は、粒子混入が少ないので、エビタキシャル膜に適している反面、低スループットという欠点がある。それに対して、ホットウォール型反応炉を使用する場合は、等温環境であるために概念上は、より単純である。さらに、ホットウォール型反応炉を使用する場合は、コールドウォール型反応炉を使用する場合よりもかなりスループットが高い。しかし、ホットウォール型反応炉を使用する場合には、炉の壁からの粒子混入という欠点がある。この粒子混入は、多結晶膜に対

してはそれほど重要な問題ではない。さらに、強誘電体を半導体処理に適合させるためには低温蒸着処理が必要である。

【0013】1992年4月14日に認可されたグリーンワルド (Greenwald) の米国特許第5,104,690号には、CVD法によってPZT膜を製造する技術が記載されている。しかしながら、グリーンワルドは、得られる膜の組成制御、構造特性及び強誘電体特性を示していない。さらに、グリーンワルドは、極めて有毒な前駆物質、つまり、テトラエチル鉛を鉛成分として用いている。また、グリーンワルドはPZT膜を得るために設定した堆積温度を示していない。

【0014】本発明は、上記従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、コンデンサ、不揮発性メモリ素子、焦電性赤外線センサ、光学式表示装置、光学的スイッチ、圧電性トランスデューサ及び表面音波装置のアプリケーションに用いられるドーブ及びノンドーブの $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ 薄膜を製造するための信頼性のある有機金属化学蒸着法による強誘電体膜の成膜方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の強誘電体膜の成膜方法は、鉛ジルコネートタイタネート薄膜を基板上に堆積する方法であって、反応炉内で該基板を加熱する工程、及び該基板を前駆物質から生成されるガス流にさらす工程を包含しており、そのことにより、上記目的が達成される。

【0016】又、本発明の強誘電体膜の成膜方法は、ペロブスカイト型構造を有する強誘電体鉛ジルコネートタイタネート薄膜を基板上にMOCVD法を用いて堆積する方法であって、減圧下でCVD反応炉に該基板を維持する工程、該CVD反応炉において該基板を加熱する工程、及びキャリアガスによって送られる前駆物質の蒸気、及び酸化剤及び/又は希釈ガスからなるガス流を、該基板上への堆積のために該CVD反応炉に送り、ペロブスカイト型構造を有する強誘電体鉛ジルコネートタイタネート薄膜を形成する工程を包含しており、そのことにより、上記目的が達成される。

【0017】前記ガス流中に、前記鉛ジルコネートタイタネート薄膜をランタン、ニオブ、ネオジム、又はイットリウムでドーブする工程を包含してもよい。

【0018】前記基板が、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 及び $PbTiO_3$ のうち少なくとも1つからなる絶縁体、 Al 、 Au 、 Pt 及び Pd のうち少なくとも1つからなる金属電極、 RuO_2 、 RhO_2 、 IrO_2 、 OsO_2 、 ReO_2 、 $Pb_2Ru_{2-x}O_{7-x}$ 、 $Pb_2Rh_{2-x}O_{7-x}$ 、 $Pb_2Ir_{2-x}O_{7-x}$ 、 $Sr_2Ru_{2-x}O_{7-x}$ 、 $Sr_2Rh_{2-x}O_{7-x}$ 、及び $Sr_2Ir_{2-x}O_{7-x}$ のうち少なくとも1つからなる伝導性酸化物、 TiN 及び ZrN のうちの少なくとも1つからなる伝導性窒化物、並

びに、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 及び $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ のうちの少なくとも1つからなる超伝導性酸化物のうち少なくとも1つであってもよい。

【0019】前記基板が、サファイア、 ZrO_2 、 MgO 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 及び $PbTiO_3$ のうち少なくとも1つからなる単結晶絶縁体、 Al 、 Au 、 Pt 及び Pd のうち少なくとも1つからなる金属電極、 RuO_2 、 RhO_2 、 IrO_2 、 OsO_2 、 ReO_2 、 $Pb_2Ru_{2-x}O_{7-x}$ 、 $Pb_2Rh_{2-x}O_{7-x}$ 、 $Pb_2Ir_{2-x}O_{7-x}$ 、 $Sr_2Ru_{2-x}O_{7-x}$ 、 $Sr_2Rh_{2-x}O_{7-x}$ 、 $Sr_2Ir_{2-x}O_{7-x}$ 及び $InSnO_3$ のうち少なくとも1つからなる伝導性酸化物、 TiN 及び ZrN のうち少なくとも1つからなる伝導性窒化物、並びに $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 及び $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ のうちの少なくとも1つからなる超伝導性酸化物のうち少なくとも1つであってもよい。

【0020】前記基板を約500℃以上に加熱してもよい。

【0021】前記基板を550℃から650℃に加熱してもよい。

【0022】前記反応炉がホットウォール型反応炉であってもよい。

【0023】前記反応炉がコールドウォール型反応炉であってもよい。

【0024】前記減圧が約 10^{-2} Torrから約100Torrの範囲で行われてもよい。

【0025】前記減圧が約1Torrから約10Torrの範囲で行われてもよい。

【0026】前記前駆物質が、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、又は金属β-ジケトネートであってもよい。

【0027】前記前駆物質が、チタニウムエトキシド、チタニウムイソプロポキシド、チタニウムn-ブトキシド及びニオブエトキシドのうち少なくとも1つからなる金属アルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート又は金属アセチルアセトネートのうち少なくとも一方、 $Pb(thd)_3$ 、 $Zr(thd)_3$ 、 $La(thd)_3$ 、 $Nb(thd)_3$ 、 $Y(thd)_3$ 、又は他の金属β-ジケトネートのうち少なくとも1つ（ここで略語thdはテトラメチルヘブタンジオネートである。）のうち少なくとも1つであってもよい。

【0028】前記前駆物質が、鉛テトラメチルヘブタンジオネート $[Pb(thd)_3]$ 、ジルコニウムテトラメチルヘブタンジオネート $[Zr(thd)_3]$ 、及びチタニウムエトキシドであってもよい。

【0029】前記前駆物質の温度が、 $Pb(thd)_3$ については約120から180℃であり、 $Zr(thd)_3$ については約170から250℃であり、チタニウムエトキシドについては約80から140℃であってもよい。

【0030】前記前駆物質の温度が、 $Pb(thd)_2$ については約150℃であり、 $Zr(thd)_2$ については約215から230℃であり、チタニウムエトキシドについては約107から115℃であってもよい。

【0031】前記酸化剤が酸素、及び窒素を含む酸化物のうち少なくとも一方であってもよい。

【0032】前記酸化剤の流量が約300から2000 sccmであってもよい。

【0033】前記キャリアガスが窒素及び不活性ガスのうち少なくとも一方であってもよい。

【0034】前記前駆物質が、約10から50 sccmでキャリアガスによって運ばれる鉛テトラメチルヘプタンジオネート、約10から50 sccmでキャリアガスによって運ばれるジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート、及び約1から10 sccmでキャリアガスによって運ばれるチタニウムエトキシドを含んでいてもよい。

【0035】前記希釈ガスが窒素及び不活性ガスのうち少なくとも一方であってもよい。

【0036】前記強誘電体鉛ジルコネートタイタネート 20 薄膜の組成が、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ であり、 x は0.0から約0.9の範囲で変化してもよい。

【0037】 $Ru_x/SiO_2/Si$ 基板上に堆積された前記強誘電体鉛ジルコネートタイタネート薄膜の組成が、 $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ であり、該薄膜の強誘電特性が、自発分極 $23.3 \mu C/cm^2$ 、残留分極 $12.3 \mu C/cm^2$ 及び保磁界 $64.5 kV/cm$ であってもよい。

【0038】本発明の強誘電体膜の成膜方法は、半導体素子を製造する方法であって、反応炉内で基板を加熱する工程、及び金属アルコキシド及び金属アセチルアセトネート 30 を前駆物質として用いて、該反応炉内で有機金属化学蒸着法によって該基板上に鉛ジルコネートタイタネート薄膜を形成する工程を包含しており、そのことにより、上記目的が達成される。

【0039】前記基板が、サファイア又は $Pt/Ti/SiO_2/Si$ であってもよい。

【0040】前記基板を約500℃より高い温度に加熱してもよい。

【0041】前記前駆物質が、鉛テトラメチルヘプタンジオネート $[Pb(thd)_2]$ 、ジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート $[Zr(thd)_4]$ 、及びチタニウムエトキシド $[Ti(C_2H_5O)_2]$ であってもよい。

【0042】前記前駆物質の温度が、 $Pb(thd)_2$ については約150℃であり、 $Zr(thd)_2$ については約215から230℃であり、チタニウムエトキシドについては約107から115℃であってもよい。

【0043】前記基板が、サファイア又は $Pt/Ti/SiO_2/Si$ であり、該基板を約550℃に加熱して

もよい。

【0044】前記薄膜がペロブスカイト型構造を有しているてもよい。

【0045】

【作用】本発明は、有機金属蒸着法によって高品質のドーブ及びノンドーブの鉛ジルコネートタイタネート (PZT) 薄膜を製造する方法を開示する。

【0046】本発明の方法によれば、ホットウォール型 10 反応炉を用いた有機金属化学蒸着法によって550℃程度の低温で、サファイアディスク及び $Pt/Ti/SiO_2/Si$ 基板上にペロブスカイト型構造を有する鉛ジルコネートタイタネート $[Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3]$ 薄膜を堆積することができる。安全で安定した前駆物質、すなわち、鉛テトラメチルヘプタンジオネート $[Pb(C_{11}H_{19}O_2)_2]$ 、以下 $Pb(thd)_2$ と略す。)、ジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート $[Zr(C_{11}H_{19}O_2)_4]$ 、以下 $Zr(thd)_4$ と略す。)、及びチタニウムエトキシドが用いられる。堆積速度は、10.0から20.0 nm/minの範囲である。オージェ電子分光法 (AES) による深さ方向プロファイルから、膜の全体にわたって均一性が良好であることが分かる。又、AESスペクトルから、膜全体において炭素混入がないことがわかる。 Zr/Ti 比は、前駆物質の温度及び希釈ガスの流量によって容易に制御できる。波長の関数である光学定数はUV-VIS-NIR分光光度計によって測定される。堆積直後の膜は密度が高く、粒子の大きさは均一で微細である。

【0047】本発明の特徴は、 $Pb(thd)_2$ 、 $Zr(thd)_4$ 、及びチタニウムエトキシドを前駆物質として、ホットウォール型反応炉を用いたMOCVD法によるPZT薄膜の構造、組成、及び光学的特性である。

【0048】PZT薄膜を低温 (550℃) 及び減圧 (6 Torr) 下でMOCVD法によってホットウォール型及びコールドウォール型反応炉の両方によってサファイアディスク、 $Pt/Ti/SiO_2/Si$ ウエハ、 $RuO_x/SiO_2/Si$ ウエハ上に堆積する。原料物質は有機金属前駆物質及び酸化剤を含む。有機金属前駆物質は金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、又は金属β-ジケトネートとすることができる。好ましくは、前駆物質は、 Pb 成分に対しては鉛テトラメチルヘプタンジオネート、 Zr 成分に対してはジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート、及び Ti 成分に対してはチタニウムエトキシドであり、酸化剤は酸素である。ドーバントはランタン、ネオジム、ニオブ、又はイットリウムである。膜の化学量論組成は個々の前駆物質の温度及び/又はキャリアガスの流量を変えることによって容易に制御され得る。本発明によって製造された $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 膜は、 $23.3 \mu C/cm^2$ の自発分極、 $12.3 \mu C/cm^2$ の残留分極及び $64.5 kV/cm$ の保磁界を示す。

【0049】

【実施例】本発明の実施例について以下に説明する。

【0050】CVD法により複合酸化薄膜をうまく堆積させるためには、前駆物質の選択が最も重要である。MOCVD法のため前駆物質は以下の条件を満たすことが理想的である。

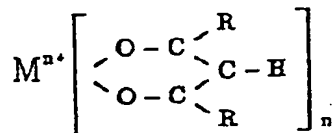
- 【0051】(1) 低蒸着温度での高蒸気圧力
- (2) 低分解温度
- (3) 蒸着温度と分解温度との間の十分に大きな温度「領域(window)」
- (4) 前駆物質の有機構成物からの混入がないこと
- (5) 常温・常圧下での安定性
- (6) 毒性がないこと。

【0052】本発明の目的の1つは、MOCVD法によるPZT膜のための理想的な前駆物質を特定することである。

【0053】金属アルキル、金属アルコキシド及び金属β-ジケトネートを含む金属酸化薄膜を成長させるための前駆物質として、数種の有機金属化合物の一般的に用いられている。金属アルキルの一般式は、 $M^{n+}R_n$ である。ここで、 $R = C_nH_{2n+1}$ である。金属アルコキシドの一般式は、 $M^{n+}(OR)_n$ である。金属β-ジケトネートの一般式は、

【0054】

(化1)



【0055】である。ここでR=アルキル基又はフルオロアルキル基である。有機金属の前駆物質のほとんどが、比較的低温で蒸気圧力が適当な値となる。金属アルコキシド及び金属β-ジケトネートは、そのアルキル等価物よりも揮発性が低く、取り扱いが容易で、毒性もかなり低い。

【0056】有機金属の前駆物質を使用する場合は、その化学構造をわずかに変えることによって、その物理特性及び化学特性を調整することができるという利点がある。例えば、金属β-ジケトネートでは、キレート環のRを変えることによって揮発性を増大させることができる。一般に、Rのかさ高さが増大した場合、又はRのフッ素置換数が増大した場合に揮発性が増大する。例えば、キレートでのフッ素化を増大させると、揮発性が増大する。すなわち、鉛ビス-アセチルアセトネート、鉛ビス-トリフルオロアセチルアセトネート、鉛ビス-ヘキサフルオロアセチルアセトネート等の順に揮発性が増大する。また、鉛ビス-アセチルアセトネート、鉛ビス-ジメチルヘブタンジオネート、鉛ビス-テトラメチルヘブタンジオネートの順に揮発性が増大する。配位子の

サイズが大きくなると、分子反応から中心金属を保護することによって金属キレートの揮発性が増大する。フッ素化も同様の効果を有する。なぜなら、フッ素原子は、置換される水素原子よりも幾分大きいからである。

【0057】金属β-ジケトネートの熱安定性、及び常温・常圧下での安定性もまた、Rの種類及び中心金属イオンの大きさに影響され易い。イオンの大きさが小さい場合、又は配位子のかさ高さが小さい場合は、金属イオンの保護効果により、熱安定性及び常温・常圧下での安定性が増大する。この効果は、上記β-ジケトネートの揮発性が増大する効果と同様である。中心金属の保護が大きくなることによって、化合物は、低重合体を形成する分子間反応を受けにくくなり、また、配位数を増大させる水又は酸素との反応を受けにくくなる。

【0058】金属アルコキシドの場合には、その蒸気圧力は有機基Rの性質に大きく左右される。一般に、蒸気圧力は、Rの分子量が減少するにつれて増大する。しかしながら、Rが小さすぎると、アルコキシド基によって中心金属イオンが十分に保護されず、分子は低重合化される傾向がある。その結果、分子重量が増大し、蒸気圧力が低下する。アルコキシドの場合は、蒸気圧力はRの分岐にも依存する。分岐の度合いが高いと、中心金属イオンは効果的に保護される。Ti及びZrのブトキシドの場合には、n-ブトキシドから、イソブトキシドへ、さらに第3ブトキシドへとなるので、蒸気圧力は実質的に増大する。

【0059】鉛ビス-ヘキサフルオロアセチルアセトネート及び鉛ビス-ヘプタフルオロジメチルオクタジオン $[Pb(fod)_2]$ を用いる場合は、膜においてフッ素混入が生じる。加えて、 $Pb(fod)_2$ の熱分解による PbO の形成は、300℃で開始されるが、300℃を超えると PbF_2 が支配的となる。一方、前駆物質をテトラエチル鉛(TEL)として良質な PbO 膜が得られたが、この前駆物質の極めて有毒な性質を有するので、これを大規模アプリケーションに用いることはできない。さらに、鉛アルキルは感光性であり、遊離基崩壊によって分解する。鉛アルコキシド、例えば鉛t-ブトキシドは、室温では液体であり、その蒸気圧は有毒性の問題を生じる程である。加えて、大きな $Pb(II)$ イオンが存在するので、典型的な金属アルコキシドの加水分解の問題が生じる。

【0060】ジルコニウムアセチルアセトネート $[Zr(C_4H_7O_2)_2]$ 及びジルコニウムトリフルオロアセチルアセトネート $[Zr(C_4H_6F_2O_2)_3]$ を前駆物質として用いる際には、いくつかの問題点があった。例えば、 $Zr(C_4H_7O_2)_2$ を用いる場合は、15原子%もの炭素が混入した立方晶系の ZrO_2 膜となった。 $Zr(C_4H_6F_2O_2)_3$ を用いる場合は、ガス組成が変化して、膜中にフッ素混入を引き起こした。フッ素混入の問題は、堆積中に反応炉中の水蒸気分圧を制御すること

によって解決されることができる。しかしながら、減圧条件下で水蒸気の流量を適切に制御することは容易ではない。ジルコニウムアルコキシド、例えばジルコニウムイソプロポキシド及びジルコニウム t -ブトキシドの用いる場合は、空気と非常に反応しやすいことが問題の1つになる。ジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネートは、その蒸着温度範囲を越えると熱的に安定であり、常温の下では扱い易い。Zr(thd)₄は、比較的高い蒸着温度(180℃~230℃)及び分解温度(500℃~550℃)であるにもかかわらずCVD処理に適する前駆物質であることが証明されている。PZT膜のペロブスカイト状態の形成温度は550℃付近であるので、Zr(thd)₄の分解温度が高いことは深刻な問題ではない。

【0061】チタニウムアルコキシドは、大きな欠点もなく、TiO₂薄膜堆積のための前駆物質として用いられている。チタニウムアルコキシドは、常温・常圧下で安定であり、極度の健康上の危害も与えない。チタニウムアルコキシドとジルコニウムアルコキシドとの間の湿度に対する敏感さの差は、金属原子サイズの関数で表される。両者共、(IV)価の酸化状態ではd⁰金属であり、電気陰性度が高い。より小さなTi⁴⁺イオンは、その有機配位子によって周囲の湿気から幾分保護されている。しかし、より大きなZr⁴⁺イオンは、その配位子によって完全には保護されないで、周囲の湿気と反応する。

【0062】MOCVD法によるPZT薄膜に対する最も適切な前駆物質に付いての徹底的な研究の結果、以下の組み合わせを提案する。

【0063】(1) PbOに対して：鉛テトラメチルヘプタンジオネート

(2) ZrO₂に対して：ジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート

(3) TiO₂に対して：チタニウムエトキシド又はチタニウムイソプロポキシド。

【0064】<第1実施例>図1に、本発明の第1実施例に用いられるCVD装置の概略図を示す。反応炉10は、均一な温度領域を有する長さ300mm及び内径80mmのステンレススチールチューブ11を有する。ステンレススチールチューブ11の外側には、三温度炉12が設けられており、ステンレススチールチューブ11内の温度を三温度炉12による抵抗加熱によって維持する。即ち、本実施例の反応炉10は、ホットウォール型反応炉を構成している。反応炉10には、コールドトラップ14を介してメカニカルポンプ13が配設されており、反応炉10内の圧力は、メカニカルポンプ13によって低圧とされる。コールドトラップ14は、液体窒素で満たされており、未反応試薬を凝縮するために用いられる。反応炉10へのサンプル15の出し入れは、サン

ブルドア16を通して行われる。反応炉10には、圧力センサ17が取り付けられており、反応炉10内部の圧力をモニターする。反応炉10には、手動バルブ23aを有するステンレススチールライン23によって、ステンレススチールバブラー20、21及び22が接続されている。各バブラー20、21及び22内には、それぞれ前駆物質Pb(thd)₄、Ti(C₂H₅O)₄、Zr(thd)₄が納められている。各バブラー20、21及び22には、N₂ガスシリンダ24がそれぞれ接続されている。各N₂ガスシリンダ24は、各バブラー20、21及び22に流入させるためのキャリアガスであるN₂ガスの流量を、流速に基づいて制御するための制御装置を備えている。バブラー20内での前駆物質Pb(thd)₄の温度は、温度制御装置25を有するホットプレートによって加熱されるシリコンオイルバスによって制御される。同様に、バブラー21内での前駆物質Ti(C₂H₅O)₄の温度は、温度制御装置26を有するホットプレートによって加熱されるシリコンオイルバスによって制御される。バブラー22内での前駆物質Zr(thd)₄の温度は、温度制御装置27を有するアルミニウムに覆われたマントルヒーターによって制御される。各前駆物質は、堆積が行われている間は、1℃以内の精度で所望の温度に保たれる。

【0065】反応炉10と各バブラー20、21及び22との間を接続する多岐管30は、前駆物質が多岐管30で凝縮するのを防止するために、加熱テープによって加熱され、200℃から250℃の範囲に温度が保たれている。多岐管30には、希釈ガスを導入するための導入口28が設けられている。本実施例では、希釈ガス兼酸化剤として酸素を使用する。

【0066】多岐管30には、手動バルブ29aを有するステンレススチールライン29によって、ステンレススチールバブラー31が接続されている。バブラー31には、ドーパントが納められている。バブラー31には、N₂ガスシリンダ32が接続されている。N₂ガスシリンダ24は、バブラー31に流入させるN₂ガスの流量を、その流速に基づいて制御するための制御装置を備えている。堆積の間は、ドーパントがライン29から多岐管30へ導入される。ドーパントとしては、ランタン、ニオブ、ネオジム、及びイットリウム等が使用される。

【0067】上述したCVD装置を用いて、バブラー21から3分間Ti(C₂H₅O)₄を送り、その後バブラー22から1分間Zr(thd)₄を送り、最後にバブラー20からPb(thd)₄を送ることによって、PZT膜の堆積は開始される。表1に典型的な堆積条件を挙げる。

【0068】

【表1】

MOCVDによるPZT薄膜の典型的な堆積条件

先駆物質	Pb(thd) ₂	Zr(thd) ₄	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄
先駆物質の温度	150℃	215-230℃	107-115℃
キャリアガス(sccm, N ₂)	20-30	15-30	5
基板	サファイア及びPt/Ti/SiO ₂ /Si		
基板温度	550℃		
希釈ガス(酸化剤)	500-1000 (sccm, O ₂)		
全圧力	6 Torr		
堆積速度 (nm/min)	10.0-20.0		

【0069】図1に示すCVD装置を用いて、表1の挙げた条件下でサンプル15上に堆積されたPZT膜の相の識別はCuK α 線を用いたX線回折計によって行われる。膜の組成は、オージェ電子分光法(AES)及びエネルギー分散分光法(EDS)を用いて調べられる。膜の表面のモフォロジーは、走査電子顕微鏡(SEM)を用いて観察される。膜厚、屈折率 n 、及び吸収係数 k はUV-VIS-NIR透過測定から得ることができる。

【0070】MOCVD法により堆積された直後のPZT膜は、鏡面であり、クラックが無く、均一で、サファイア基板及びPt/Ti/SiO₂/Si基板の何れの基板に対しても接着が良好であり、サファイア基板上では非常に透明であることが示されている。上記基板以外にも、Al₂O₃、ZrO₂、結晶性MgO若しくはSrTiO₃、半導体若しくは絶縁基板上のAl、Au、Pt若しくはPd等の金属電極、RuO₄、RhO₄、IrO₄、OsO₄、ReO₄、Pb₂Ru₂O_{7-x}、Pb₂Rh₂O_{7-x}、Pb₂Ir₂O_{7-x}、Sr₂Ru₂O_{7-x}、Sr₂Rh₂O_{7-x}、Sr₂Ir₂O_{7-x}若しくはインジウム錫酸化物等の伝導性酸化物、TiN若しくはZiN等の伝導性窒

化物、又はYBa₂Cu₃O_{7-x}若しくはBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₈等の超伝導性酸化物がサンプル15として使用できる。これらをサンプル15に使用した場合のPZT膜も同様に、光学的顕微鏡及び走査電子顕微鏡の両方を用いて観察すると、非常に滑らかな表面となっている。表1に示す条件に対する典型的な膜成長速度は、10.0から20.0nm/minの範囲内であった。

【0071】図2に、サファイア及びPt/Ti/SiO₂/Si基板上に堆積直後のPZT膜の典型的なX線回折パターンを示す。組成比がZr/Ti=60/40の膜の場合をパターン(a)で示し、組成比がZr/Ti=40/60の膜の場合をパターン(b)で示す。このX線回折パターンから、Zr/Ti=60/40の膜が斜方晶系系のペロブスカイト構造を有しており、Zr/Ti=40/60の膜が正方晶系のペロブスカイト構造をしていることがわかる。表1に示す堆積条件では、好ましい配向性は得られなかった。

【0072】膜の化学量論組成は、主として各前駆物質の温度及び希釈ガス流量を変えることによって制御することができる。表2に、異なる堆積条件での得られる様

々なZr/Ti比を示す。
【0073】

*【表2】

*

異なる堆積条件での各種Zr/Ti比

(基板温度 : 550℃, 全圧力 : 6 Torr)

Zr/Ti 比	先駆物質の温度及びキャリアガス(N ₂)		希釈ガス(酸化剤) (sccm, O ₂)
	Zr(thd) ₄	Ti(C ₂ H ₅ O ₄)	
26/74	220℃/20sccm	115℃/5sccm	1000
40/60	231℃/20sccm	114℃/5sccm	1000
42/58	226℃/15sccm	114℃/5sccm	750
45/55	225℃/30sccm	112℃/5sccm	1000
48/52	231℃/30sccm	112℃/5sccm	500
52/48	231℃/30sccm	113℃/5sccm	500
65/35	231℃/20sccm	109℃/5sccm	750
78/22	231℃/20sccm	107℃/5sccm	500

【0074】表2から明かなように、PZT固溶体全体にわたって所望のZr/Ti比を容易に得ることができ

る。
【0075】オージェ電子分光法(AES)を用いて、炭素混入、界面反応、及び膜の深さ方向における組成均一性を調べることができる。図3に、堆積直後の膜のAES深さ方向のプロファイルを示す。図4(a)に、膜表面のAESスペクトルを示し、図4(b)に、Arスパッタリングを3分行った後の膜で得られたAESスペクトルを示し、図4(c)に膜プロファイル完成後の膜で得られたAESスペクトルを示す。このサンプルに対して、希釈ガスO₂を流量1000sccmで用いる。ここで略語sccmは立方センチメートル毎分である。堆積の初期段階、即ちZrO₂及びPbO₂を堆積する前にTiO₂を3分間堆積する段階の後の堆積直後のPZT膜の組成は、図3から分かるように、均一に分散している。又、AES深さ方向のプロファイルから、PZT膜とPt基板との間に明かな界面反応がないことが分かる。サンプル表面に炭素が吸着することを除いては、膜に炭素混入は観察されていない。膜プロファイルの完成

後のAESスペクトルでは、Ptピークしか現れない。サンプルをアニールすると、AESプロファイルは、堆積直後のサンプルのAESプロファイルと比べて、表面でPb含有量が減少し、Tiプロファイルが初期堆積段階の領域でわずかに平坦化される。

【0076】図4に、サファイア基板上の堆積直後のPZT(x=0.6)膜のUV-VIS-NIR透過スペクトルを実線で示す。点線は膜形成前のサファイア基板の透過率を示す。このスペクトルから、透過率は、波長302nmでは0%（吸収エッジ）まで低下し、波長2000nmでは85%の値を有することが分かる。

【0077】波長λの関数としての膜厚並びに膜の屈折率n及び吸収係数kを算出するためにエンベロープ法(envelope method)が用いられる。この方法を用いて膜厚を算出すると、510nmであった。図6に、波長λの関数としての屈折率n及び吸収係数kを示す。組成比Zr/Ti=60/40を有する膜に対して、波長λ=633nmでは、屈折率nの値は2.413であり、吸収係数kの値は0.008である。MOD法によるPZT膜における屈折率の値が2.239であるというこ

と比較すれば、MOCVD法によるPZT膜の屈折率は大きく、これは、MOCVD法によるPZT膜の方が密度が高いことを示している。吸収係数が非常に低いことから、膜の性質が、鏡面であり、非常に透明であることがわかる。直接遷移であると仮定すると、吸収エッジ付近の吸収係数から算出されるPZT膜のバンドギャップエネルギーは、3.65 eVである。この値は、 $Zr/Ti = 60/40$ であるMOD法による膜に対して以前に報告された値に一致する。

【0078】図7(a)及び図7(b)に、SEMによって調べた堆積直後のPZT膜の表面モフォロジーを示す。図7(a)及び図7(b)は、それぞれPt/Ti/SiO₂/Si基板を用いた場合である。このSEMによる顕微鏡写真から、膜が、Pt/Ti/SiO₂/Si基板及びサファイア基板の両方の場合で、密度が高く、滑らかであることがわかる。粒子は、非常に細かく、均一に分散している。平均的な粒子サイズは、Pt/Ti/SiO₂/Si基板上の膜では0.15 μmであり、サファイア基板上の膜では0.1 μmよりも小さいことが推測できる。

【0079】<第2実施例>図8に、本発明の第2実施例に用いたホットウォール型CVD装置の概略図を示す。反応炉31は、内径80 mmのステンレススチールチューブである。反応炉31の外側には三温度炉32が設けられており、反応炉31の温度を、三温度炉32による抵抗加熱によって維持する。反応炉31には、コールドトラップ33を介して真空ポンプ34が配設されており、反応炉31内は、真空ポンプ34によって真空引きされる。反応炉31内の圧力は、圧力センサ35によってモニタされる。圧力が $12 \sim 10^{-3}$ Torrの範囲では、MKS BARATRON圧力センサを使用する。コールドトラップ33には液体窒素で満たされており、生成物及び又は未反応試薬を凝縮する。各前駆物質材料は、2つのコネクタ36a及び36bをそれぞれ有するステンレススチールバブラー36内に納められている。一方のコネクタ36aは、手動バルブ37aを有するステンレススチールライン37によって反応炉31に接続されており、他方のコネクタ36bは、流量制御装置を備えたN₂ガスシリンダに接続されている。前駆物質の温度を制御するために、温度制御装置を有するアルミニウムに覆われたマントルヒータと流量計MFCが用いられる。前駆物質は、堆積が行われている間は、±0.5℃以内で所望の温度に保たれる。反応炉31と前駆物質が納められているバブラー36との間の通路は、

加熱テープによって加熱され、温度が200℃から250℃の範囲に保たれる。これによって、前駆物質が凝縮又は分解するのを防止する。

【0080】本発明において用いられるバブラー36は、直径1.5インチ、高さ6インチである。バブラー36内には体積40 cm³のチタニウムエトキシドが納められており、この量で20回以上の堆積を行うことができる。各堆積の後で、この液体原料チタニウムエトキシドは真空に保たれる。このように真空に保つことにより、チタニウムエトキシドは、明かに劣化することなく少なくとも1か月間維持することが可能である。一方、鉛テトラメチルヘプタンジオネート及びジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネートは、各堆積に対して、それぞれ0.8 gずつ新たに用いられる。これらの前駆物質、鉛テトラメチルヘプタンジオネート及びジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネートは、全て室温の空气中で安定であり安全である。

【0081】上記装置を用いてPZT膜を堆積させる動作を説明する。まず、サンプルである基板42が反応炉31内に設置され、反応炉31が密閉される。反応炉31内は、0.01 Torrまで真空ポンプ34により真空に引かれる。反応炉31内の基板32を、所望の温度、例えば550℃に加熱する。このとき、原料が納められたバブラー36もまた所望の温度に加熱する。堆積の初期段階に、窒素キャリアガスを伴う原料蒸気をバイパスライン46を通して導入する。また、反応炉31への原料蒸気の逆拡散を最小とするために酸素ガスを反応炉31へ導入する。このバイパス処理は、実際に堆積処理の始まる前に約3分間続けられる。バイパス処理の後、バイパスバルブ46aが閉じられ、反応炉31の主バルブ47が開けられて堆積が開始される。堆積の終了時に、常圧へ空気を再充填する前に、蒸発器を止め、且つ希釈ガスの導入を止め、反応炉31を0.01 Torrまで減圧する。基板42は、反応炉31から取り出す前に反応炉31の内部で、100℃よりも低い温度に冷却する。

【0082】上述のようにして、強誘電体Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃薄膜を、3種の基板、即ちサファイアディスク、Ptを被覆した基板である、Pt/Ti/SiO₂/Siウエハ、及びRuO₄を被覆した基板である、RuO₄/SiO₂/Siウエハ上に、表3に示すパラメータを用いて堆積した。

【0083】

【表3】

MOCVDによるPZT薄膜の堆積条件

先駆物質	$\text{Pb}(\text{thd})_2$	$\text{Zr}(\text{thd})_4$	$\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$
先駆物質の温度	145~165℃	200~230℃	80~115℃
キャリアガス(sccm, N_2)	20~30	15~30	5
基板	サファイア、Pt/Ti/SiO ₂ /Si、及びRuO _x /SiO ₂ /Si		
基板温度	550℃		
希釈ガス(酸化剤)	500~1000		
(sccm, O_2)			
全圧力	6 Torr		
堆積速度 (nm/min)	3.0~20.0		

【0084】堆積直後のMOCVD法によるPZT膜は、鏡面であり、クラックが無く、均一であり、上記全ての基板に対し良好な接着性を有している。サファイア基板を用いた場合は、PZT膜は非常に透明であった。

【0085】図9(a)~図9(d)に、SEMによって調査されたMOCVD法によるPZT膜の典型的な表面モフォロジーを示す。図9(a)~図9(c)は、堆積直後の膜を示しており、それぞれ、サファイア基板上のPZT($x=0.4$)膜、Ptを被覆した基板上的PZT($x=0.6$)膜、RuO_xを被覆した基板上的PZT($x=0.8$)膜である。図9(d)は、図9(c)に示すサンプルと同一のサンプルを、650℃で30分間アニールした後の状態を示している。この図から、3種の異なる基板全てにおいて、膜の密度が高く、滑らかであることがわかる。膜の粒子は非常に細かく、均一に分散している。平均的な膜の粒子サイズは、Pt/Ti/SiO₂/Si基板及びRuO_x/SiO₂/Si基板の場合は、0.15μmであり、サファイア基板の場合は、は0.1μmよりも小さいことが推測される。

【0086】図10に、サファイアディスクを基板に用いた場合の堆積直後のPZT膜のX線回折パターンを示し、図11に、Pt/Ti/SiO₂/Siウエハを基板に用いた場合の堆積直後のPZT膜のX線回折パターンを示し、図12に、RuO_x/SiO₂/Siウエハを基板に用いた場合の堆積直後のPZT膜のX線回折パターンを示す。図10~図12から明かなように、堆積直後の全てのPZT膜は、基板及び組成に関わらず、ペロブスカイト型構造を有する単一相である。

【0087】膜の化学量論組成は、個々の前駆物質の温度及び/又は希釈ガスの流量を変化させることによって主に制御される。図13に、異なる堆積条件での各種Zr/Ti比を表わすグラフを示す。図13から分かるように、PZT固溶体全体にわたって所望のZr/Ti比を容易に得ることができる。

【0088】再現性は、大量生産の観点から常に最も重要な論点である。図14に、同一の堆積パラメータを用いて、サファイア基板上のMOCVD法による堆積を4回連続して行った場合のPZT膜の組成及び堆積速度の再現性を示す。サンプルは反応炉内の同一位置から各堆

積ごとに取り出した。図14から明かなように、Pb、Zr及びTiの組成濃度はほぼ一定であった。すなわち、4回の堆積全てに対して、Pbは 54 ± 2 原子%であり、Zrは 32 ± 1 原子%であり、Tiは 14 ± 1 原子%であった。堆積速度の変化は小さく、 $3.8 \pm 0.5 \text{ nm/min}$ であった。

【0089】図15に、サファイア基板上の堆積直後のPZT ($x=0.6$) 膜のUV-VIS-NIR透過スペクトルを実線で示す。点線は膜形成前のサファイア基板の透過率を示す。このスペクトルから、透過率は、波長 302 nm では0% (吸収エッジ) まで低下し、波長 2000 nm では85%の値を有することが分かる。このときの膜厚は、 510 nm であった。

【0090】図16に、波長の関数としての屈折率 n 及び吸収係数 k を示す。組成比Zr/Ti = $60/40$ を有する膜に対して、波長 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ では、屈折率 n の値は2.413であり、吸収係数 k の値は0.0008である。MOD法によるPZT膜における屈折率の値が2.281である (Pengらの"Optical properties of PZT, PLZT, and PNZT thin films," Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 243, 21 (1992)を参照) ということと比較すれば、MOCVD法によるPZT膜の屈折率は大きい。これは、MOCVD法によるPZT膜の方が密度が高いことを示している。吸収係数が非常に低いことから、膜の性質が、鏡面であり、非常に透明であることがわかる。

【0091】図17に、オージェ電子分光法 (AES) による膜の深さ方向のプロファイルを示す。この膜は組成比が、Pb/Zr/Ti = $50/41/9$ である。図17から分かるように、4つの元素、すなわち、Pb、Zr、Ti及びOの組成は、膜の全体にわたって全く均一である。図18(a)に、膜表面のAESスペクトルを示し、図18(b)に、Arスパッタリングを3分行った後の膜で得られたAESスペクトルを示す。図18(a)に示される炭素ピークは、サンプル表面上の炭素吸収によるものである。Arスパッタリングを3分行った後では、図18(b)から分かるように、炭素ピークは検出されなかった。これは、膜全体にわたって炭素混入が見られなかったことを示す。

【0092】図19に、上記サンプルの強誘電履歴現象ループを示す。図19から分かるように、このサンプルは、優れた強誘電特性を示す。具体的には、自発分極 P

$r = 23.3 \mu\text{C/cm}^2$ 、残留分極 $P_r = 12.3 \mu\text{C/cm}^2$ 及び保磁界 $E_c = 64.5 \text{ kV/cm}$ である。

【0093】<第3実施例>第3実施例では、コールドウォール型反応炉を用いてPZT膜を成膜する。コールドウォール型反応炉は以下の点でホットウォール型反応炉とは異なる。

- 【0094】(1) 基板のみが加熱される点
- (2) 原料蒸気が基板上に垂直に注入される点
- (3) 反応炉の壁 (ウォール) が 250°C 付近に保持される点。

【0095】ホットウォール型反応炉を使用する場合は、スループットが高く、設計が容易であるという利点がある。一方、コールドウォール型反応炉を使用する場合は、欠陥密度が低く、モフォロジー制御が良好であるという利点がある。

【0096】図20に、本実施例に用いたコールドウォール型MOCVD装置の概略図を示す。図8に示すホットウォール型CVD装置の部分と同様の部分には、同じ符号を付している。反応炉41内には、基板42を加熱するための、直径3インチの基板ヒータ43が備えられている。基板ヒータ43は、最高温度 900°C まで作動できる。基板ヒータ43の温度は、位置によらず 8°C の範囲内で制御でき、時間に関する温度変化は 1°C 以内である。基板ヒータ43に直接接触するように、基板42を保持するための基板ホルダ44が配されている。基板ホルダ44には、INCONEL製を使用する。基板42の温度は、基板ホルダ44の内部中央に直接配置された熱電対45によってモニタされる。試料である基板42は、銀ペーストによって基板ホルダ44上に接着される。銀ペーストの使用により、基板42の熱伝導性及び温度均一性が改善される。原料混合物と基板42との間の距離は 1.5 cm から 10 cm までを変化させることができる。バイパスライン46及びバブラーヒータの設置及び制御は、上記ホットウォール型CVD装置の場合と同じである。

【0097】上記装置を用いて、強誘電体Pb (Zr, Ti, ...) O₃薄膜を、3種の基板、即ちサファイアディスク、Pt/Ti/SiO₂/Siウエハ、及びRuO₂/SiO₂/Siウエハ上に、表4に示すパラメータを用いて堆積した。

【0098】

【表4】

MOCVDによるPZT薄膜の堆積条件

先駆物質	Pb(thd) ₂	Zr(thd) ₄	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄
先駆物質の温度	145~165℃	200~230℃	80~115℃
キャリアガス(sccm, N ₂)	20~30	15~30	5
基板	サファイア、Pt/Ti/SiO ₂ /Si、及びRuO _x /SiO ₂ /Si		
基板温度	600℃		
希釈ガス(酸化剤)	500~1000		
(sccm, O ₂)			
全圧力	6 Torr		

【0099】第2実施例において説明したホットウォール型MOCVD装置によるPZT膜の堆積プロセスと同じプロセスを、本実施例のコールドウォール型MOCVD装置によるPZT膜の堆積においても行った。

【0100】コールドウォール型MOCVD装置から得られたPZT膜は同様に、3つの異なる基板、すなわちサファイアディスク、Pt/Ti/SiO₂/Si基板、RuO_x/SiO₂/Si基板的何れを用いた場合でも、均一であり鏡面であった。

【0101】図21に、コールドウォール型MOCVD装置による堆積直後のPZT膜の典型的なX線回折パターンを示す。パターン(a)は、サファイアディスクを用いた場合であり、パターン(b)は、Pt/Ti/SiO₂/Si基板を用いた場合であり、パターン(c)は、RuO_x/SiO₂/Si基板を用いた場合である。このX線回折パターンから、膜がペロブスカイト型構造を有する単一相であることがわかる。

【0102】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の強誘電性膜の成膜方法によれば、MOCVD法によりサファイア基板上、Pt/Ti/SiO₂/Si基板上、及びRuO_x/SiO₂/Si基板上に、PZT薄膜が低温(550℃)で再現性よく形成され得る。膜は、堆積直後の状態では純粋なペロブスカイト相を有してい

る。膜の化学量論組成は、前駆物質の温度及び希釈ガスの流量を変えることによって制御される。膜は全体にわたって炭素混入がなく、Pb、Zr、及びTiが膜厚方向にわたって均一に分散している。堆積直後のPZT膜においては、波長λ=633nmでは、屈折率は大きく(2.413)、吸収係数(0.0008)は小さい。膜の粒子は、非常に細かい(約0.1μ)。

【0103】上述したように、PZT膜は、不揮発性メモリ素子以外に、焦電性素子、圧電性素子、及びコンデンサの製造に用いられる。ランタンをドーブしたPZT膜は、電気光学装置の製造に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例に用いられる、PZT膜を堆積するためのCVD装置の概略図である。

【図2】第1実施例を示す図であって、図1のCVD装置を用いて堆積した2つのPZT薄膜のX線回折パターンを示す図である。

【図3】第1実施例を示す図であって、図1のCVD装置を用いて堆積した薄膜のオージェ電子分光法の、ある条件下での深さ方向のプロファイルを示すグラフである。

【図4】第1実施例を示す図であって、(a)は、膜表面のAESスペクトルを示すグラフであり、(b)は、Arスパッタリングを3分行った後の膜で得られたAE

Sスペクトルを示すグラフであり、(c)は、膜プロファイル完成後の膜で得られたAESスペクトルを示すグラフである。

【図5】第1実施例を示す図であって、図1のCVD装置を用いて、表1の条件下で堆積した膜のUV-VIS-NIR透過スペクトルを示すグラフである。

【図6】第1実施例を示す図であって、堆積したPZT薄膜における、波長に対する屈折率及び吸収係数を示すグラフである。

【図7】第1実施例を示す図であって、堆積したPZT薄膜の表面モフォロジーを示す走査電子顕微鏡による顕微鏡写真であり、(a)は、Pt/Ti/SiO₂/Si基板を用いた場合であり、(b)はサファイア基板を用いた場合である。

【図8】第2実施例に用いられるホットウォール型MOCVD装置の概略図である。

【図9】第2実施例のMOCVD法によるPZT膜のSEM顕微鏡写真であって、(a)～(c)は、それぞれ、サファイア基板上、Pt/Ti/SiO₂/Si基板上、及びRuO₄/Ti/SiO₂/Si基板上の堆積直後のPb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃膜を示し、(d)は、RuO₄/SiO₂/Si基板上のPb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃膜であって、650℃で30分間アニールした後の膜を示す図である。

【図10】第2実施例を示す図であって、サファイア基板上の堆積直後のPZT膜のX線回折パターンを示す図である。

【図11】第2実施例を示す図であって、Pt/Ti/SiO₂/Si基板上の堆積直後のPZT膜のX線回折パターンを示す図である。

【図12】第2実施例を示す図であって、RuO₄/SiO₂/Si基板上の堆積直後のPZT膜のX線回折パターンを示す図である。

【図13】第2実施例を示す図であって、Zr及びTiの前駆物質のパンプ温度と(Zr, Ti)組成の関係を示すグラフである。

【図14】第2実施例を示す図であって、同一の堆積条件で堆積を4回連続して行ったサファイア基板上のPZT膜の組成及び堆積速度の再現性を示すグラフである。

【図15】第2実施例を示す図であって、サファイア基板上の堆積直後のMOCVDによるPb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃膜の光透過スペクトルを示す。

【図16】第2実施例を示す図であって、堆積直後のMOCVDによるPb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃膜における、波長に対する屈折率及び吸収係数を示すグラフであ

る。

【図17】第2実施例を示す図であって、オージェ電子分光法による、MOCVDのPb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃膜の深さ方向のプロファイルを示すグラフである。

【図18】第2実施例を示す図であって、(a)は、膜表面のAESスペクトルを示すグラフであり、(b)は、Arスパッタリングを3分行った後の膜で得られたAESスペクトルを示すグラフである。

【図19】第2実施例を示す図であって、600℃で30分間アニールした、MOCVDのPb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃膜の強誘電履歴現象を示すグラフである。

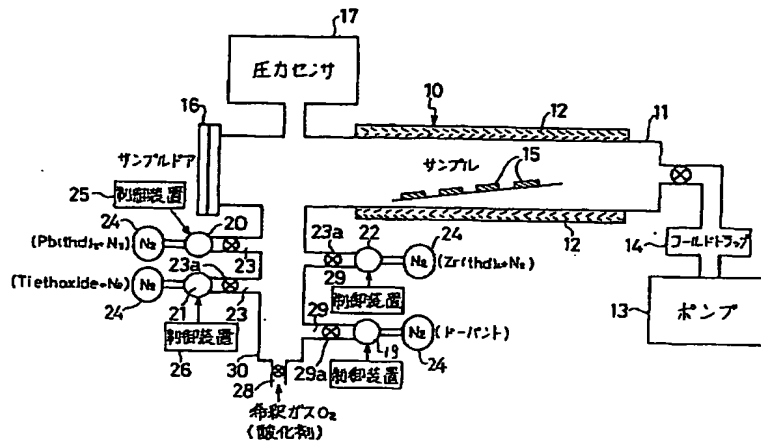
【図20】第3実施例に用いられるコールドウォール型MOCVD装置の概略図である。

【図21】第3実施例を示す図であって、コールドウォール型反応炉によって600℃で堆積されたMOCVDによるPZT膜のX線回折パターンを示す図である。

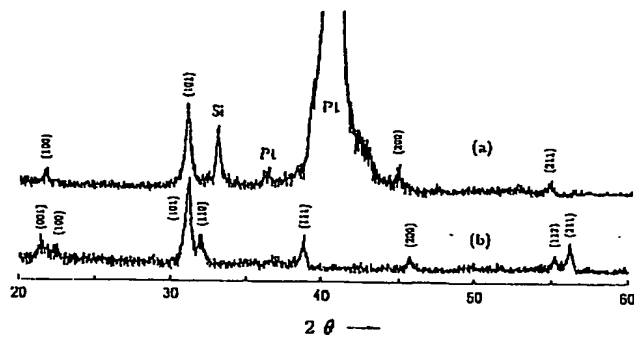
【符号の説明】

- 10 反応炉
- 11 チューブ
- 12 三温度炉
- 13 ポンプ
- 14 コールドトラップ
- 15 サンプル
- 16 サンプルドア
- 17 圧力センサ
- 19、20、21、22 バブラー
- 23、29 ライン
- 24 N₂ガスシリンダ
- 25、26、27 制御装置
- 28 導入口
- 30 多岐管
- 31 反応炉
- 32 三温度炉
- 33 コールドトラップ
- 34 真空ポンプ
- 35 圧力センサ
- 36 バブラー
- 37 ライン
- 41 反応炉
- 42 基板
- 43 基板ヒータ
- 44 基板ホルダ
- 45 熱電対
- 46 バイパスライン

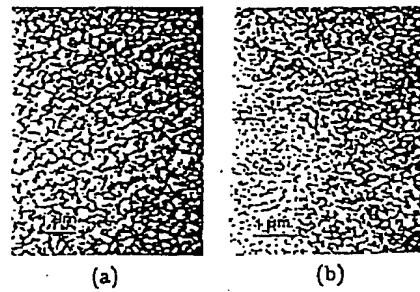
【図 1】



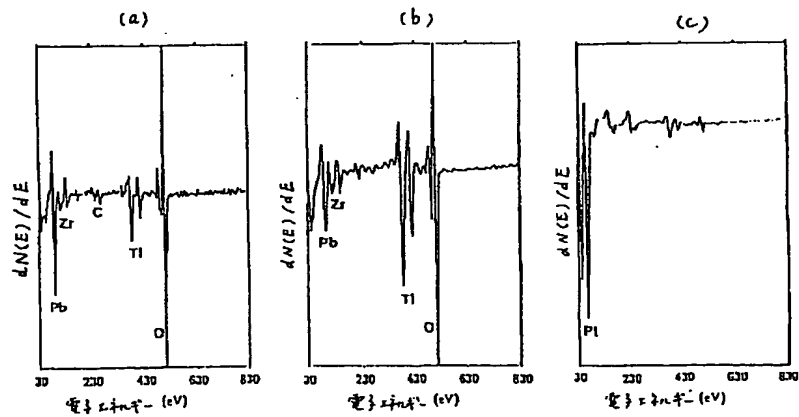
【圖2】



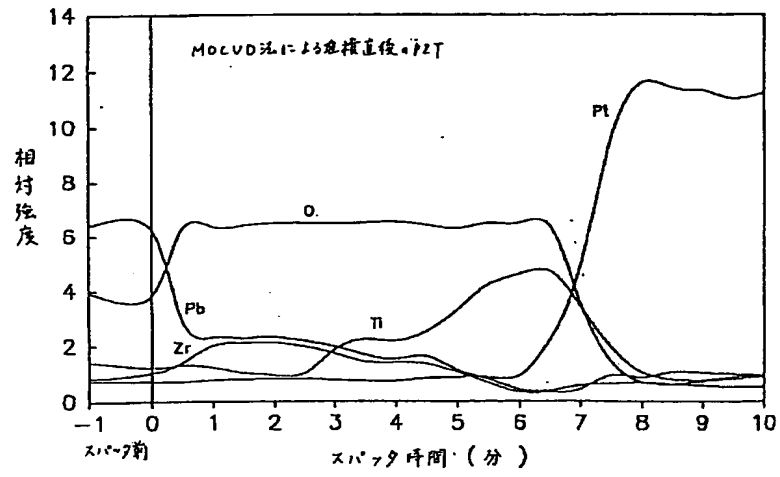
【圖 7】



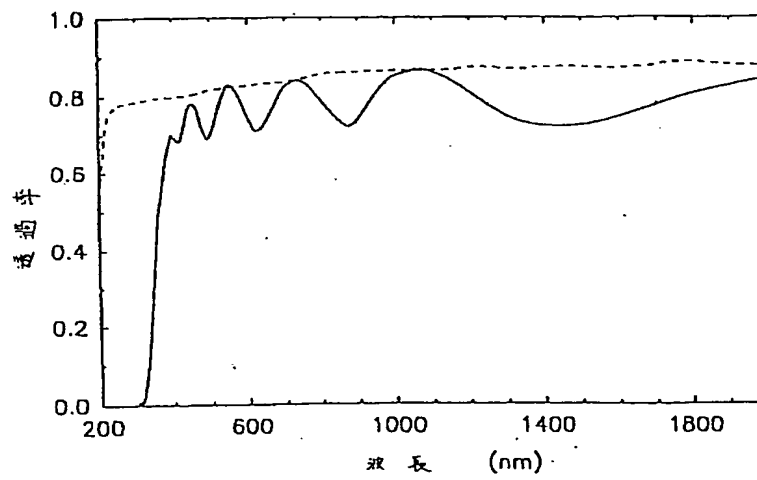
【図5】



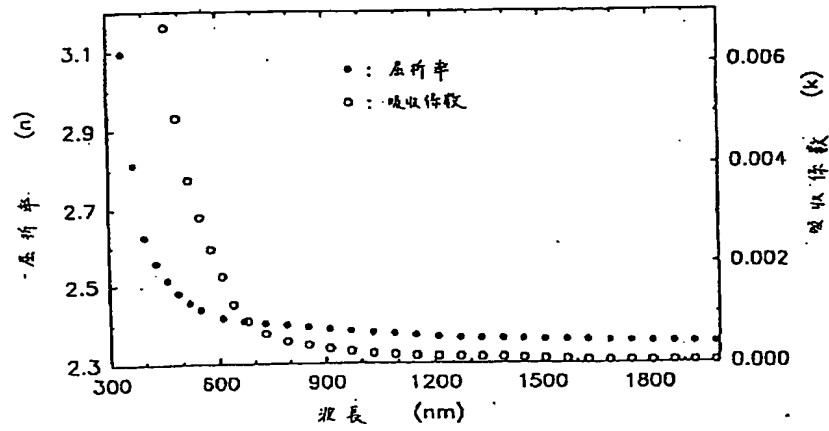
【図3】



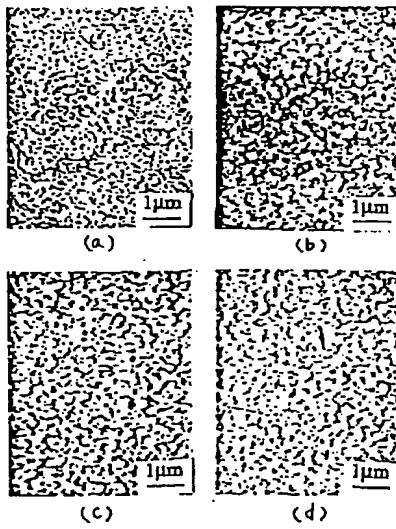
【図4】



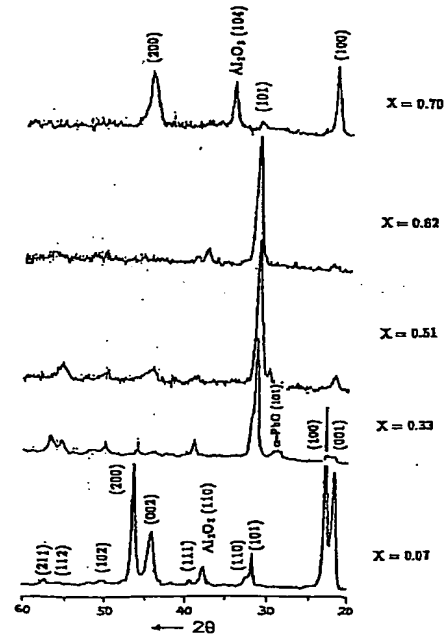
【図6】



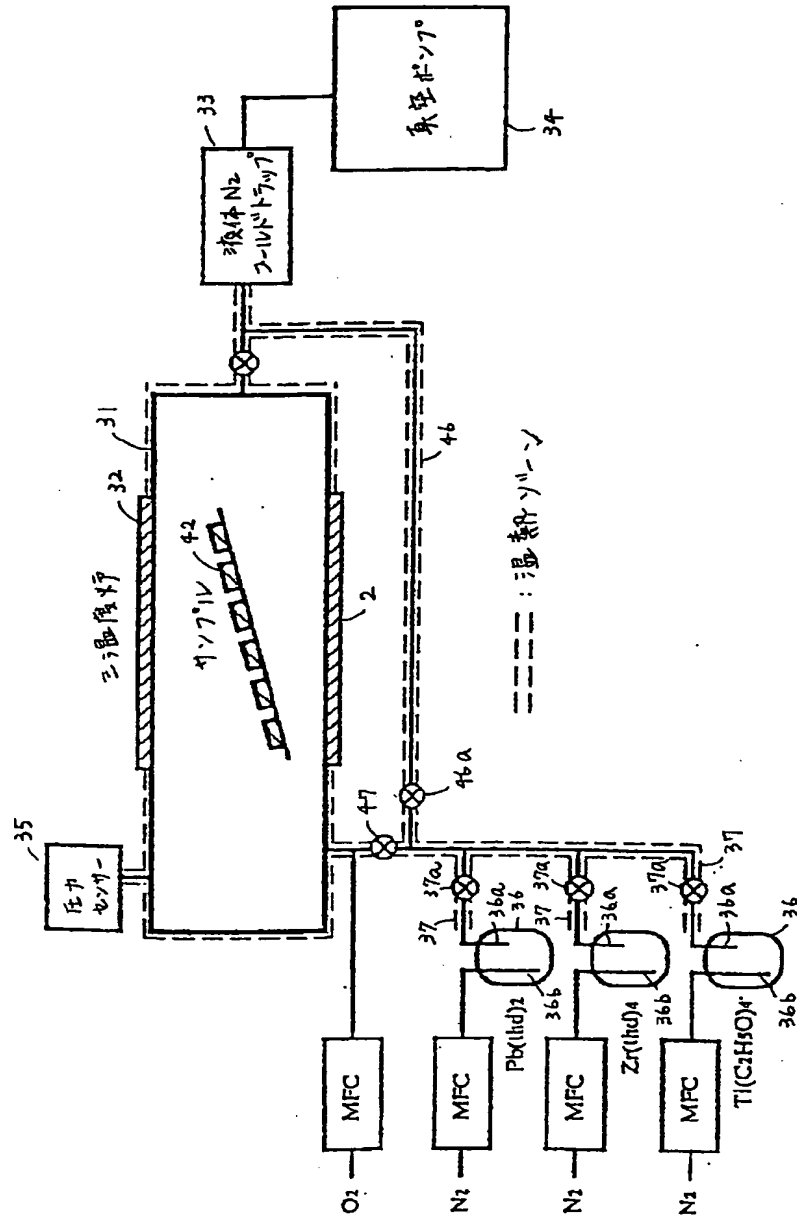
【図9】



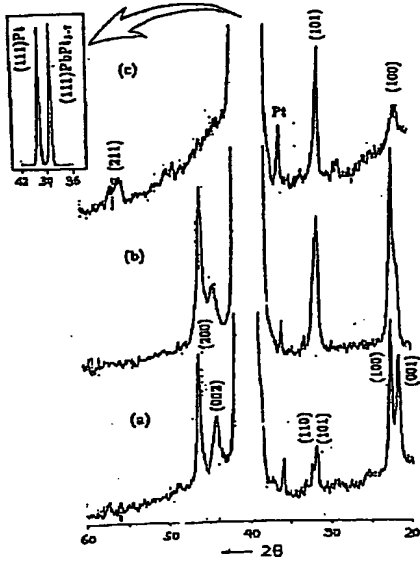
【図10】



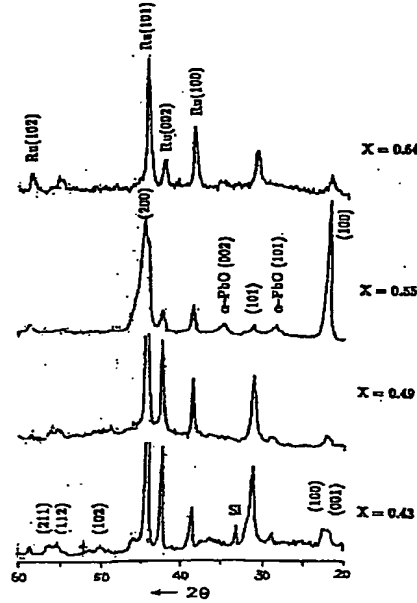
〔図8〕



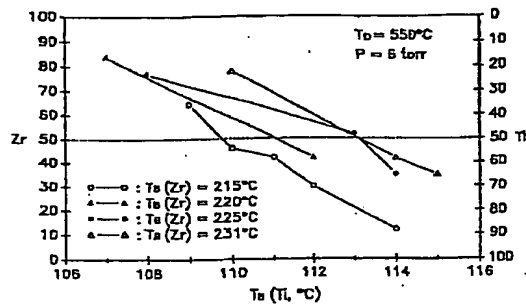
【図11】



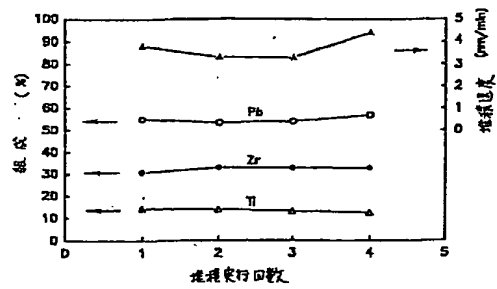
【図12】



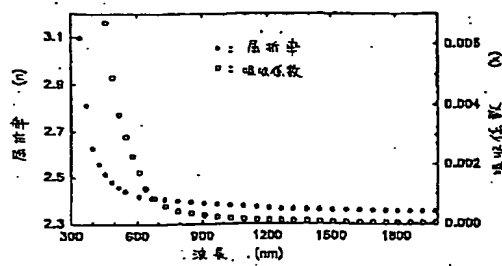
【図13】



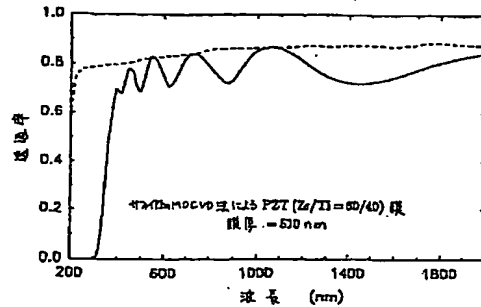
【図14】



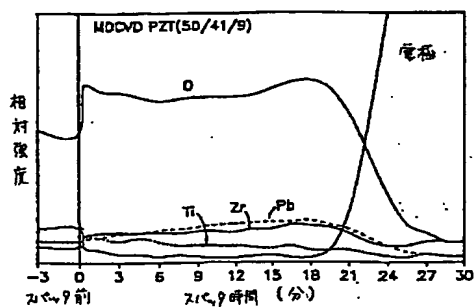
【図16】



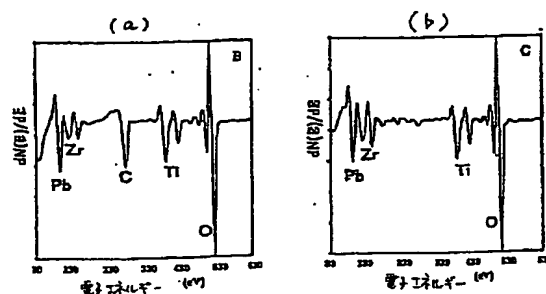
【図15】



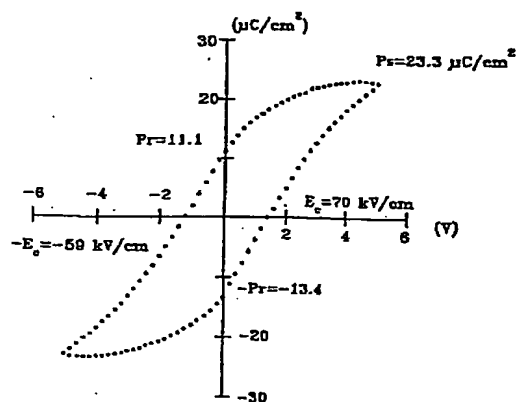
【図17】



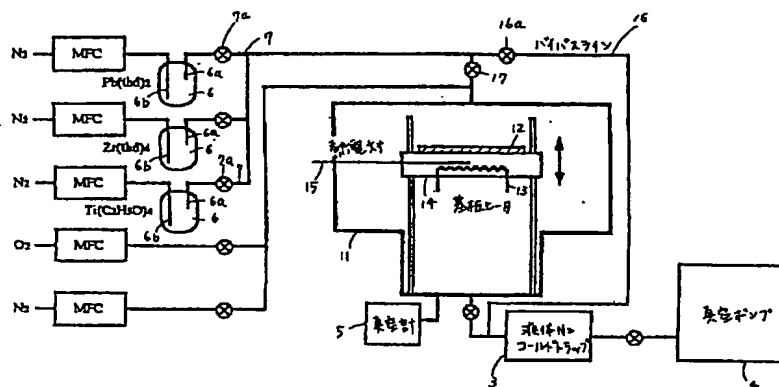
【図18】



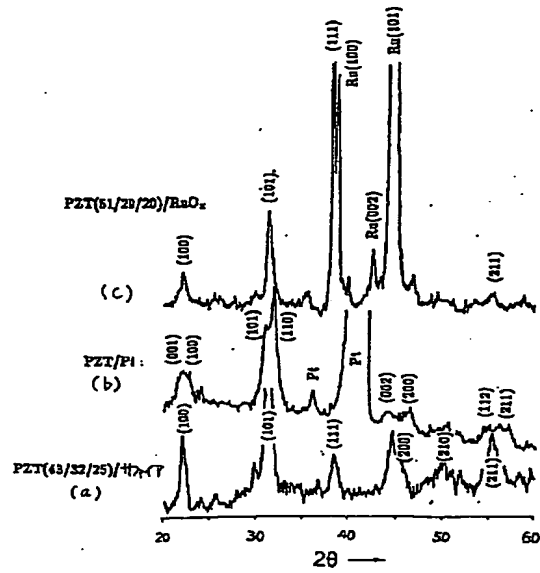
【図19】



【図20】



【図21】



【手続補正書】

【提出日】平成6年3月31日

【手続補正1】

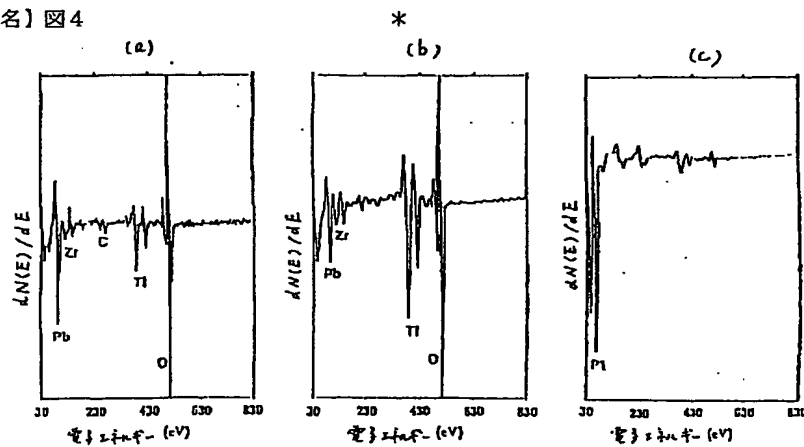
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

* 【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】



【手続補正2】

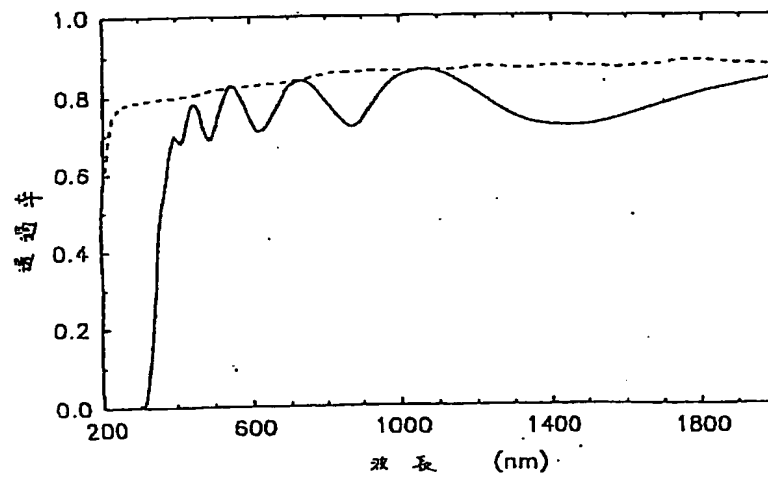
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正内容】

【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 チェン・シュウング ベン
アメリカ合衆国 バージニア 24061-
0237, ブラックスバーグ, バージニア ポ
リテクニク インスティテュート アン
ド ステイト ユニバーシティ, ホールデ
ン ホール 201

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第4区分
 【発行日】平成10年(1998)9月22日

【公開番号】特開平6-280023
 【公開日】平成6年(1994)10月4日
 【年通号数】公開特許公報6-2801
 【出願番号】特願平5-48347
 【国際特許分類第6版】

C3C 16/40

【F I】

C3C 16/40

【手続補正書】

【提出日】平成6年3月31日

*【補正方法】変更

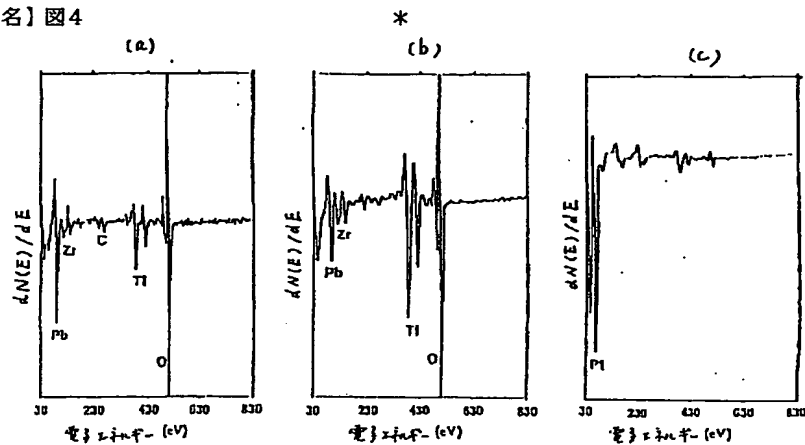
【手続補正1】

【補正内容】

【補正対象書類名】図面

【図4】

【補正対象項目名】図4



【手続補正2】

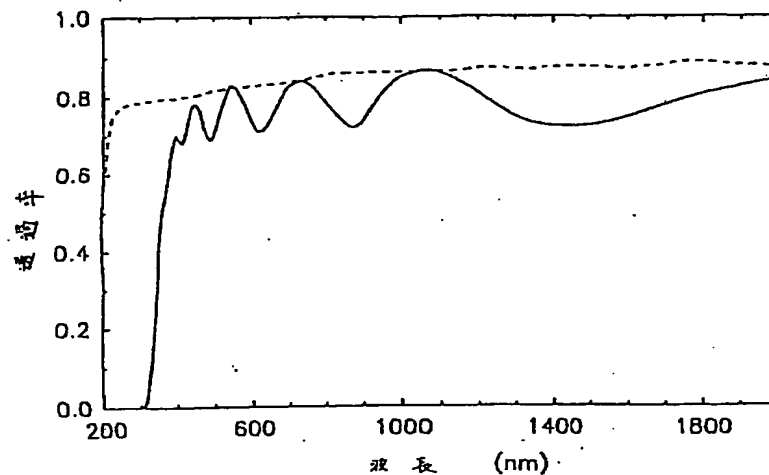
【補正方法】変更

【補正対象書類名】図面

【補正内容】

【補正対象項目名】図5

【図5】



【手続補正書】

【提出日】平成9年2月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 有機金属化学的気相成長法による強誘電体膜の成膜方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン酸ジルコン酸鉛薄膜を基板上に堆積する方法であって、

反応炉内で該基板を加熱する工程、及び該基板を前駆物質から生成されるガス流にさらす工程を包含する方法。

【請求項2】 ペロブスカイト型構造を有する強誘電体 チタン酸ジルコン酸鉛薄膜を基板上にMOCVD法を用いて堆積する方法であって、

減圧下でCVD反応炉に該基板を維持する工程、

該CVD反応炉において該基板を加熱する工程、及びキャリアガスによって送られる前駆物質の蒸気、及び酸化剤及び／又は希釈ガスからなるガス流を、該基板上への堆積のために該CVD反応炉に送り、ペロブスカイト型構造を有する強誘電体 チタン酸ジルコン酸鉛薄膜を形成する工程を包含する方法。

【請求項3】 前記ガス流中に、前記 チタン酸ジルコン酸鉛薄膜をランタン、ニオブ、ネオジム、又はイットリ

ウムでドーピングする工程を包含する請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 前記基板が、

Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、及び PbTiO_3 のうち少なくとも1つからなる絶縁体、

Al 、 Au 、 Pt 及び Pd のうち少なくとも1つからなる金属電極、

RuO_2 、 RhO_2 、 IrO_2 、 OsO_2 、 ReO_2 、

$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Pb}_2\text{Rh}_2\text{O}_{7-x}$ 、 Pb_2

$\text{Ir}_2\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$ 、 Sr_2Rh_2

O_{7-x} 、及び $\text{Sr}_2\text{Ir}_2\text{O}_{7-x}$ のうち少なくとも1つからなる伝導性酸化物、

TiN 及び ZrN のうちの少なくとも1つからなる伝導性窒化物、並びに、

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 及び $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3$

O_1 のうちの少なくとも1つからなる超伝導性酸化物

のうち少なくとも1つである請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記基板が、

サファイア、 ZrO_2 、 MgO 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、及び PbTiO_3 のうち少なくとも1つからなる単結晶絶縁体、

Al 、 Au 、 Pt 及び Pd のうち少なくとも1つからなる金属電極、

RuO_2 、 RhO_2 、 IrO_2 、 OsO_2 、

ReO_2 、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Pb}_2\text{Rh}_2\text{O}_{7-x}$ 、

$\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Rh}_2\text{O}_{7-x}$ 、

$\text{Sr}_2\text{Ir}_2\text{O}_{7-x}$ 、及び InSnO_2 のうち少なくとも1つからなる伝導性酸化物、

TiN及びZrNのうち少なくとも1つからなる伝導性窒化物、並びに $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 及び $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ のうち少なくとも1つからなる超伝導性酸化物のうち少なくとも1つである請求項2に記載の方法。

【請求項6】 前記基板を約500℃以上に加熱する請求項1又は2に記載の方法。

【請求項7】 前記基板を550℃から650℃に加熱する請求項6に記載の方法。

【請求項8】 前記反応炉がホットウォール型反応炉である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項9】 前記反応炉がコールドウォール型反応炉である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項10】 前記減圧が約 10^{-2} Torrから約100 Torrの範囲で行われる請求項1又は2に記載の方法。

【請求項11】 前記減圧が約1 Torrから約10 Torrの範囲で行われる請求項10に記載の方法。

【請求項12】 前記前駆物質が、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、又は金属β-ジケトネートである請求項1又は2に記載の方法。

【請求項13】 前記前駆物質が、チタニウムエトキシド、チタニウムイソプロポキシド、チタニウムn-ブトキシド及びニオブエトキシドのうち少なくとも1つからなる金属アルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート又は金属アセチルアセトネートのうち少なくとも一方、 $Pb(thd)_2$ 、 $Zr(thd)_4$ 、 $La(thd)_3$ 、 $Nb(thd)_5$ 、 $Y(thd)_3$ 、又は他の金属β-ジケトネートのうち少なくとも1つのうち少なくとも1つである請求項1又は2に記載の方法。

【請求項14】 前記前駆物質が、鉛テトラメチルヘプタンジオネート $[Pb(thd)_2]$ 、ジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート $[Zr(thd)_4]$ 、及びチタニウムエトキシドである請求項1又は2に記載の方法。

【請求項15】 前記前駆物質の温度が、 $Pb(thd)_2$ については約120から180℃であり、 $Zr(thd)_4$ については約170から250℃であり、チタニウムエトキシドについては約80から140℃である請求項14に記載の方法。

【請求項16】 前記前駆物質の温度が、 $Pb(thd)_2$ については約150℃であり、 $Zr(thd)_4$ については約215から230℃であり、チタニウムエトキシドについては約107から115℃である請求項15に記載の方法。

【請求項17】 前記酸化剤が酸素、及び窒素を含む酸化物のうち少なくとも一方である請求項2に記載の方法。

【請求項18】 前記酸化剤の流量が約300から20

00 sccmである請求項13に記載の方法。

【請求項19】 前記キャリアガスが窒素及び不活性ガスのうち少なくとも一方である請求項2に記載の方法。

【請求項20】 前記前駆物質が、約10から50 sccmでキャリアガスによって運ばれる鉛テトラメチルヘプタンジオネート、約10から50 sccmでキャリアガスによって運ばれるジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート、及び約1から10 sccmでキャリアガスによって運ばれるチタニウムエトキシドを含む請求項19に記載の方法。

【請求項21】 前記希釈ガスが窒素及び不活性ガスのうち少なくとも一方である請求項2に記載の方法。

【請求項22】 前記強誘電体チタン酸ジルコン酸鉛薄膜の組成が、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ であり、xは0.0から約0.9の範囲で変化する請求項2に記載の方法。

【請求項23】 $Ru_x/SiO_2/Si$ 基板上に堆積された前記強誘電体チタン酸ジルコン酸鉛薄膜の組成が、 $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ であり、該薄膜の強誘電特性が、自発分極 $23.3 \mu C/cm^2$ 、残留分極 $12.3 \mu C/cm^2$ 及び保磁界 $64.5 kV/cm$ である請求項2に記載の方法。

【請求項24】 半導体素子を製造する方法であって、反応炉内で基板を加熱する工程、及び金属アルコキシド及び金属アセチルアセトネートを前駆物質として用いて、該反応炉内で有機金属化学的気相成長法によって該基板上にチタン酸ジルコン酸鉛薄膜を形成する工程を包含する方法。

【請求項25】 前記基板が、サファイア又はPt/Ti/SiO₂/Siである請求項24に記載の方法。

【請求項26】 前記基板を約500℃より高い温度に加熱する請求項24に記載の方法。

【請求項27】 前記前駆物質が、鉛テトラメチルヘプタンジオネート $[Pb(thd)_2]$ 、ジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート $[Zr(thd)_4]$ 、及びチタニウムエトキシド $[Ti(C_2H_5O)_4]$ である請求項24に記載の方法。

【請求項28】 前記前駆物質の温度が、 $Pb(thd)_2$ については約150℃であり、 $Zr(thd)_4$ については約215から230℃であり、チタニウムエトキシドについては約107から115℃である請求項27に記載の方法。

【請求項29】 前記基板が、サファイア又はPt/Ti/SiO₂/Siであり、該基板を約550℃に加熱する請求項28に記載の方法。

【請求項30】 前記薄膜がヘロブスカイト型構造を有する請求項24に記載の方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機金属化学的気相成長(MOCVD)法による強誘電体膜の成膜方法に関し、概括的には、鉛テトラメチルヘプタンジオネート、ジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート及びチタニウムエトキシド等の安全で安定した前駆物質を用いる改善されたMOCVD法による、ドーブ及びノンドーブ $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 薄膜等の強誘電体薄膜の成膜方法に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】チタン酸ジルコン酸鉛 $[Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3]$ 、以下PZTという]のセラミックは、有用な強誘電特性及び電気光学的特性を有しているペロブスカイト型構造を有する公知の材料である。最近の研究では、PZT材料により、高透過率のコンデンサ、大きな自発分極を有する不揮発性メモリ装置、電気機械結合率が高い表面音波(SAW)アプリケーション、及び光学特性が良好な電気光学装置を提供することが示された。William D. Millerらによる米国特許第4,946,710号、William D. Millerによる米国特許第4,974,204号、及び1990年12月3日付でAlfred P. Gnadingerによって出願された米国出願第624,882号を参照されたい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】上記全ての技術のうち、MOCVD法が最も期待されている。その理由は、MOCVD法によれば、装置が簡略化でき、優れた膜均一性、組成制御、高膜密度、高堆積速度、優れた段差被覆性、及び大規模処理の容易さという利点が得られるからである。MOCVD法によって得られる優れた膜段差被覆性は、他の技術によっては達成され得ないものである。MOCVD法によって得られる純度、制御性及び正確度は、MBE法に匹敵するものである。さらに重要なことには、MOCVD法によれば新規な構造を容易に且つ正確に成長させることができる。MOCVD法により、超薄層又は急峻な界面を有する層のいずれかを用いる全ての分野の装置に用いる材料を生成することが可能となる。さらに、異なる組成物、例えば、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ を同

一の原料を用いて製造することができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】CVD法による酸化物ベースの強誘電体薄膜堆積の成功は、Nakagawaraらの"Preparation of $PbTiO_3$ ferroelectric thin film by chemical vapor deposition," Jpn. J. Appl. Phys., 21(10), L655 (1982)によって最初に報告された。彼らは、 $TiCl_4$ 、 $PbCl_2$ 、 O_2 及び H_2O を原料物質として用いることによってPtを被覆したシリコンウエハ上に $PbTiO_3$ 膜を堆積した。かれらの研究には多くの問題点があった。例えば、(1) $PbCl_2$ に対しては非常に高い蒸着温度(700℃)が必要であること、(2)強誘電体特性が劣っていること[残留分極 $P_r = 0.16 \mu C/cm^2$ 及び抗電界(coercive field) $E_c = 14.5 KV/cm$]、(3) $PbTiO_3$ 膜全体にわたって組成が不均一であること、及び(4)水及び/又は塩化物混入により結晶学的に不完全であることが問題点に挙げられた。明かに、CVD処理において、前駆物質に塩化物を用いることは理想的ではない。一般に、有機金属の前駆物質は、低温で、比較的高い蒸気圧力を有する。有機化合物を慎重に選択することによって、膜にとって望ましくない混入物を完全に除外することができる。現在では、酸化物薄膜の堆積についてはほとんどの場合に有機金属化合物が用いられている。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の強誘電体膜の成膜方法は、チタン酸ジルコン酸鉛薄膜を基板上に堆積する方法であって、反応炉内で該基板を加熱する工程、及び該基板を前駆物質から生成されるガス流にさらす工程を包含しており、そのことにより、上記目的が達成される。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】又、本発明の強誘電体膜の成膜方法は、ペロブスカイト型構造を有する強誘電体チタン酸ジルコン

酸鉛薄膜を基板上にMOCVD法を用いて堆積する方法であって、減圧下でCVD反応炉に該基板を維持する工程、該CVD反応炉において該基板を加熱する工程、及びキャリアガスによって送られる前駆物質の蒸気、及び酸化剤及び／又は希釈ガスからなるガス流を、該基板上への堆積のために該CVD反応炉に送り、ペロブスカイト型構造を有する強誘電体チタン酸ジルコン酸鉛薄膜を形成する工程を包含しており、そのことにより、上記目的が達成される。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】前記ガス流中に、前記チタン酸ジルコン酸鉛薄膜をランタン、ニオブ、ネオジム、又はイットリウムでドーピングする工程を包含してもよい。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】前記強誘電体チタン酸ジルコン酸鉛薄膜の組成が、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ であり、 x は0.0から約0.9の範囲で変化してもよい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】 $Ru_x/SiO_2/Si$ 基板上に堆積された前記強誘電体チタン酸ジルコン酸鉛薄膜の組成が、 $Pb(Zr_{0.8}Ti_{0.2})O_3$ であり、該薄膜の強誘電特性が、自発分極 $23.3\mu C/cm^2$ 、残留分極 $12.3\mu C/cm^2$ 及び抗電界 $64.5kV/cm$ であってもよい。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】本発明の強誘電体膜の成膜方法は、半導体素子を製造する方法であって、反応炉内で基板を加熱する工程、及び金属アルコキシド及び金属アセチルアセトネートを前駆物質として用いて、該反応炉内で有機金属化学蒸着法によって該基板上にチタン酸ジルコン酸鉛薄膜を形成する工程を包含しており、そのことにより、上記目的が達成される。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】

【作用】本発明は、有機金属蒸着法によって高品質のドーブ及びノンドーブのチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)薄膜を製造する方法を開示する。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】本発明の方法によれば、ホットウォール型反応炉を用いた有機金属化学蒸着法によって $550^\circ C$ 程度の低温で、サファイアディスク及びPt/Ti/SiO₂/Si基板上にペロブスカイト型構造を有するチタン酸ジルコン酸鉛 $[Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3]$ 薄膜を堆積することができる。安全で安定した前駆物質、すなわち、鉛テトラメチルヘプタンジオネート $[Pb(C_{11}H_{19}O_2)_2]$ 、以下 $Pb(thd)_2$ と略す。]、ジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート $[Zr(C_{11}H_{19}O_2)_4]$ 、以下 $Zr(thd)_4$ と略す。]、及びチタニウムエトキシドが用いられる。堆積速度は、10.0から20.0nm/minの範囲である。オージェ電子分光法(AES)による深さ方向プロファイルから、膜の全体にわたって均一性が良好であることが分かる。又、AESスペクトルから、膜全体において炭素混入がないことがわかる。Zr/Ti比は、前駆物質の温度及び希釈ガスの流量によって容易に制御できる。波長の関数である光学定数はUV-VIS-NIR分光光度計によって測定される。堆積直後の膜は密度が高く、粒子の大きさは均一で微細である。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】PZT薄膜を低温($550^\circ C$)及び減圧(6 Torr)下でMOCVD法によってホットウォール型及びコールドウォール型反応炉の両方によってサファイアディスク、Pt/Ti/SiO₂/Siウエハ、RuO₂/SiO₂/Siウエハ上に堆積する。原料物質は有機金属前駆物質及び酸化剤を含む。有機金属前駆物質は金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、又は金属β-ジケトネートとすることができる。好ましくは、前駆物質は、Pb成分に対しては鉛テトラメチルヘプタンジオネート、Zr成分に対してはジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート、及びTi成分に対してはチタニウムエトキシドであり、酸化剤は酸素である。ドーパントはランタン、ネオジム、ニオブ、又はイ

ットリウムである。膜の化学量論組成は個々の前駆物質の温度及び／又はキャリアガスの流量を変えることによって容易に制御され得る。本発明によって製造されたPb(Zr...Ti...)O₃膜は、 $23.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の自発分極、 $12.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の残留分極及び $64.5\text{kV}/\text{cm}$ の抗電界を示す。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正内容】

【0079】<第2実施例>図8に、本発明の第2実施例に用いたホットウォール型CVD装置の概略図を示す。反応炉31は、内径80mmのステンレススチールチューブである。反応炉31の外側には三温度炉32が設けられており、反応炉31の温度を、3ゾーン温度制御による炉32による抵抗加熱によって維持する。反応炉31には、コールドトラップ33を介して真空ポンプ34が配設されており、反応炉31内は、真空ポンプ34によって真空引きされる。反応炉31内の圧力は、圧力センサ35によってモニタされる。圧力が $12\sim 10^{-3}\text{ Torr}$ の範囲では、MKS BARATRON圧力センサを使用する。コールドトラップ33には液体窒素で満たされており、生成物及び／又は未反応試薬を凝縮する。各前駆物質材料は、2つのコネクタ36a及び36bをそれぞれ有するステンレススチールバブラー36内に納められている。一方のコネクタ36aは、手動バルブ37aを有するステンレススチールライン37によって反応炉31に接続されており、他方のコネクタ36bは、流量制御装置を備えたN₂ガスシリンダに接続されている。前駆物質の温度を制御するために、温度制御装置を有するアルミニウムに覆われたマントルヒータと流量計MFCが用いられる。前駆物質は、堆積が行われている間は、 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内で所望の温度に保たれる。反応炉31と前駆物質が納められているバブラー36との間の通路は、加熱テープによって加熱され、温度が 200°C から 250°C の範囲に保たれる。これによって、前駆物質が凝縮又は分解するのを防止する。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正内容】

【0092】図19に、上記サンプルの強誘電履歴現象ループを示す。図19から分かるように、このサンプルは、優れた強誘電特性を示す。具体的には、自発分極 $P_s = 23.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、残留分極 $P_r = 12.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 及び抗電界 $E_s = 64.5\text{kV}/\text{cm}$ である。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】符号の説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【符号の説明】

- 10 反応炉
- 11 チューブ
- 12 3ゾーン温度制御による炉
- 13 ポンプ
- 14 コールドトラップ
- 15 サンプル
- 16 サンプルドア
- 17 圧力センサ
- 19、20、21、22 バブラー
- 23、29 ライン
- 24 N₂ガスシリンダ
- 25、26、27 制御装置
- 28 導入口
- 30 多岐管
- 31 反応炉
- 32 3ゾーン温度制御による炉
- 33 コールドトラップ
- 34 真空ポンプ
- 35 圧力センサ
- 36 バブラー
- 37 ライン
- 41 反応炉
- 42 基板
- 43 基板ヒータ
- 44 基板ホルダ
- 45 熱電対
- 46 バイパスライン